Über Derivate des Cyclooctans.

Inaugural - Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

(Sektion II)

der

Kgl. Bayer. Ludwig - Maximilians - Universität zu München

vorgelegt von

Hans Veraguth

aus Chur (Schweiz).

MÜNCHEN

Druck von Val. Höfling, Lämmerstrafse Nr. 1.

1905.

Über Derivate des Cyclooctans.

Inaugural - Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

(Sektion II)

der

Kgl. Bayer. Ludwig - Maximilians - Universität zu München

vorgelegt von

Hans Veraguth

aus Chur (Schweiz).

MÜNCHEN

Druck von Val. Höfling, Lämmerstrafse Nr. 1.

1905.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549027_0149

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Professor Dr. R. Willstätter, auf dessen Anregung und unter dessen liebenswürdiger Leitung diese Arbeit entstand, sowie Herrn Geheimrat Professor Dr. A. von Baeyer, für das meinen Studien entgegengebrachte Interesse meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

Einleitung 9

Geschichtliches vom Pseudopelletierin und seiner Konstitutionsaufklärung 15

Die Methode der erschöpfenden Methylierung von A. W. Hofmann . 23

Theoretischer Teil 27

Experimenteller Teil 44

A) Über Methylgranatanin und Derivate desselben.

I. Versuche mit ψ-Methylgranatolin 44

des-ψ-Dimethylgranatolin 46

II. Versuche, das Pseudopelletierin zu Methylgranatanin zu reduzieren 48

(3-)Chlortropan 51

Methyl-(3-)Chlorgranatanin 53

III. Elektrolytische Darstellung von Methylgranatanin. Untersuchung einiger Nebenprodukte 53

Isolierung des Methylgranatanins 54

Isolierung der zwei geometrisch isomeren Alkamine . 58

Methylgranatolin 59

Benzoylmethylgranatolin 60

Benzoyl-ψ-methylgranatolin 61

Umlagerung von Methylgranatolin in ψ-Methylgranatolin 62

Oxydation beider Alkamine zum Methylgranatonin . . 62

B) Über Cyclooctene.

I. Darstellung von Cyclooctadiën 63

Methylgranataninmethylammoniumhydroxyd . . . 64

Δ^4-des-Dimethylgranatanin 65

Cyclooctadiën 68

Dicyclooctadiën 70

Höhere Polymere 71

Monobromcyclooctadiën 72

Cyclooctadiëndibromid 73

Versuche, Monobrom- aus Dibromverbindung darzustellen 73

II. Darstellung von Cyclooctatriën 74

Einwirkung von Chinolin auf die Bromide . . . 74

Einwirkung von Dimethylamin auf die Bromide und erschöpfende Methylierung 77

Dimethylaminocyclooctadiëne 78

Cyclooctatriën 81

Einleitung.

Die vierte Valenz des Kohlenstoffs findet im Benzol eine eigenartige Absättigung, so dafs sie für den chemischen Nachweis bei zahlreichen Reaktionen latent bleibt. Verschiedene Strukturformeln suchen diesem Verhalten des Grundkörpers der aromatischen Chemie gerecht zu werden. Das von Kekulé im Jahre 1865 vorgeschlagene Sechseckschema bildet hierbei auch heute noch das Gerüst, auf dem sich alle Benzoltheorieen aufbauen. Die Absättigung der vierten Valenz allein findet abweichende Erklärung. Kekulé selbst nahm zunächst im Benzol abwechselnd einfache und doppelte Bindungen an, gemäfs seiner bekannten Formel[1]):

doch erweiterte er diese, um die völlige Gleichwertigkeit der sechs Kohlenstoffatome unter sich und die Eigenart der Doppelbindungen zu erklären, mit Hilfe seiner Oscillationshypothese[2]). Nach dieser Hypothese drückt seine Formel nur eine Phase aus, die dop-

1) Kekulé, Lehrb. d. org. Chemie II, 493. Bull. de la soc. chim. I, 93 (1865).
2) A. 162 (1872) S. 86.

pelten Bindungen sollen zwischen benachbarten C-Atomen in der Peripherie oscillieren. Die von Claus[1]) und von Ladenburg[2]) aufgestellten Benzolformeln werden dem durchaus nicht olefinischen Charakter des Benzols und den Isomerieverhältnissen zwar eben so gut gerecht, sind jedoch durch die eingehenden Untersuchungen von Baeyers über die Terephtalsäure und ihre Hydrierungsprodukte[3]) widerlegt worden[4]). Ferner hat von Baeyer auf Grund seiner Theorie von Druckkräften[5]) in Übereinstimmung mit Armstrong die zentrische Formel[6]) aufgestellt,

in welcher die vierten Valenzen der 6 Kohlenstoffatome sich im ganzen ohne eigentliche Bindung nach dem Innern des Kerns hin absättigen. Dadurch soll dessen Beständigkeit und gesättigte Natur bedingt werden.

Bedeutet schon diese Auffassung eine teilweise Rückkehr von der Diagonal- und Prismenform von Claus und Ladenburg zur älteren Kekulé'schen, so ist dies in noch höherem Mafse in neuester Zeit der Fall bei einer Theorie, welche den Charakter des Benzols auf das Verhalten von aliphatischen Verbindungen mit Doppelbindungen zurückführt. J. Thiele sucht mit Hilfe der Annahme von Partialvalenzen[7]) das Kekulé'sche Schema ergänzend zu erklären und auch mit den thermischen[8]) und optischen[9]) Konstanten in Einklang

1) B. 20 (1887) S. 1422.

2) B. 23 (1890) S. 1007; A. 172 S. 331.

3) A. 245 (1888) S. 103; A. 251 S. 257; A. 256 S. 1; A. 258 S. 1; A. 269 S. 176; A. 278 (1894) S. 88.

4) B. 23 (1890) S. 1270.

5) B. 23 S. 1285.

6) v. Baeyer, A. 269 (1892) S. 181; Armstrong, Journ. chem. Soc. 51 (1887) S. 264.

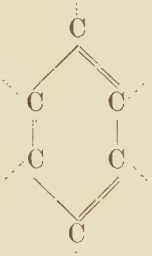
7) A. 306 S. 87.

8) Stohmann, J. pr. Ch. 43 S. 1, 538; 48 S. 447.

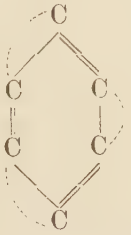
9) Brühl, B. 27 S. 1065.

zu bringen. Seine Theorie beruht auf der Beobachtung, dafs bei einem reichhaltigen Material bisher untersuchter Verbindungen mit zwei benachbarten doppelten Bindungen in vielen Fällen Addition in 1—4-Stellung stattfindet. Thiele erklärt diese Regelmäfsigkeit so, dafs die Affinität des Kohlenstoffs durch die doppelte Bindung nicht ganz aufgebraucht wird, dafs ein Rest derselben in Form von Partialvalenzen frei bleibt. Bei den mittleren Atomen sättigen sich dieselben zu einer reaktionsunfähigen „inaktiven" Doppelbindung ab,

während die Enden additionsfähig bleiben. Ebenso verhalten sich längere Reihen konjugierter Doppelbindungen. Auf die Benzolformel von Kekulé angewandt, schreibt diese Theorie derselben sechs Partialvalenzen zu, eigentlich



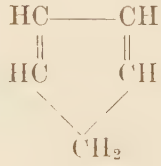
die sich jedoch gegenseitig absättigen:



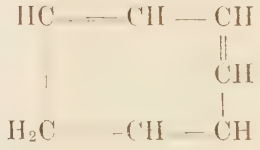
Dadurch verschwindet aber der Unterschied zwischen den olefinischen und den inaktiven Doppelbindungen und das Benzol hat somit nach Thiele folgende Struktur mit sechs inaktiven Doppelbindungen:

Der sprunghafte Übergang des Benzolringes vom aromatischen zum olefinischen Charakter bei der Hydrierung, sowie die feine Abschwächung der Benzoleigenschaften im Naphtalin finden durch diese geistvolle Theorie eine einleuchtende Erklärung.

Durch die Beständigkeit gegen Permanganat, die Substituierbarkeit durch Halogen, Nitro- und Sulfogruppe, sowie die Diazotierbarkeit der Amine in saurer Lösung und die Kuppelungsfähigkeit der Diazoverbindungen wird der Charakter der Benzolderivate im wesentlichen gekennzeichnet. Die Frage, ob diese Eigenschaften eines Ringsystems mit benzolartiger Doppelbindung an die Zahl 6 der C-Atome gebunden sei oder nicht, ist von grofsem theoretischem Interesse. Nach dem Sinn aller bisher aufgestellten Benzoltheorieen ist die Frage zu verneinen. Bei den bekannten Fünf- und Siebenringen des Kohlenstoffs allerdings ist eine Dehydrogenisation nur bis zum Cyclopentadiën[1]):

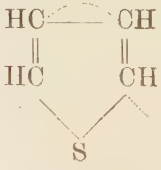


und dem Tropiliden[2]):



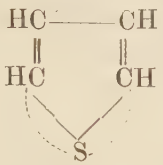
möglich, welche beide ihrer Zusammensetzung entsprechend den olefinischen Charakter der Hydrobenzole besitzen.

Dagegen weisen einige heterocyclische Fünfringe eine stark benzolähnliche Natur auf, für welche Thieles Theorie keine ganz befriedigende Erklärung gegeben hat. So müfste beispielsweise das Thiophen nach seiner Auffassung zwei freie Partialvalenzen besitzen:



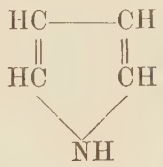
1) Krämer und Spilker, B. 29 (1896) S. 552.
2) R. Willstätter, A. 317 (1901) S. 214.

die ihm einen olefinischen Charakter verleihen würden, was mit zahlreichen Eigenschaften in Widerspruch steht.[1]) Armstrong hat jedoch in einer Reihe von Veröffentlichungen[2]) die Ansicht ausgesprochen, dafs auch bei einfach gebundenen Elementen die Annahme eines Überschusses an Kraft — einer sog. Residualaffinität — gerechtfertigt sei. Wenn eine solche im obigen Fall beim Schwefel, der doch in seinen meisten Verbindungen höhere Wertigkeit zeigt, angenommen wird, so wäre die Benzolnatur des Thiophens darauf zurückzuführen, dafs die überschüssige Residualaffinität am Schwefel die Partialvalenzen der beiden C-Atome folgendermafsen paralysiert:



Schon die Geschichte seiner Entdeckung verdeutlicht ohne weiteres die grofse Übereinstimmung des Thiophens mit dem Benzol, denn das Thiophen ist erst 1883 von V. Meyer[3]) als hartnäckiger Begleiter des Teerbenzols entdeckt worden. Die Ähnlichkeit der chemischen und physikalischen Eigenschaften der beiden Körper erstreckt sich bis auf die Darstellung und das Verhalten der Derivate in auffallender Weise. Allerdings besitzt das Thiophenamin nicht die Diazotierbarkeit des Anilins, kuppelt aber seinerseits mit Diazoniumsalzen.

Weniger ausgeprägt ist der benzolartige Charakter beim Pyrrol,[4])



1) Thiele findet es allerdings zweifelhaft, „ob diese Ringe so ohne weiteres mit den aromatischen in Parallele zu ziehen seien.“ A. 306 S. 142.

2) Philos. Mag. 25, 21. Chem. News. 53 S. 229, 241, 253. Monit. scient. (3) 15 S. 115.

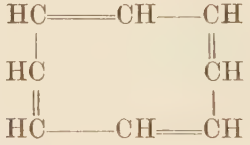
3) B. 16 (1883) S. 1465.

4) Runge, P. 31, 67; Anderson, A. 63; G. Ciamician, Il pirrolo ed i suoi derivati, Roma 1888.

welches einen Übergang vom aromatischen Thiophen zum aliphatischen Cyclopentadiën bildet; denn während der Pyrrolring schon starke Neigung zur Polymerisation zeigt und in sich weniger gefestigt erscheint als das Thiophen, besitzt er doch noch grofse Reaktionsfähigkeit mit Halogen und Nitrogruppe und bildet Azo- und Disazoverbindungen. Besonders auch steigt die Beständigkeit des Ringes beim Ersatz weiterer C-Atome durch N, wie beim Pyrazol $C_3H_4N_2$ [1]) und dem Triazol $C_2H_3N_3$.[2])

Wenn also ein benzolähnlicher Charakter schon bei diesen heterocyclischen Ringen teilweise zum Vorschein kommt, so ist ein solcher bei den homogenen Kohlenstoffringen von vorneherein in erhöhtem Mafse zu erwarten. Die benzolartige Struktur ist bei ihnen an eine gerade Zahl von C-Atomen gebunden. Es kommen dabei der noch hypothetische Vierring, das Cyclobutadiën

und der ebenfalls noch unbekannte Achtring, das Cyclooctatetraën



in Betracht. Sollten diese Kohlenwasserstoffe Benzolcharakter besitzen, so müfsten sie sehr beständiger Natur sein. In diesem Falle knüpft sich an die theoretische Frage vielleicht auch ein gewisses praktisches Interesse. Denn unter diesen Umständen wäre Aussicht vorhanden, diese Kohlenwasserstoffe neben dem Benzol und seinen Homologen im Teerdestillat der Steinkohlen zu finden, welches noch keineswegs erschöpfend untersucht worden ist. Zeugt dafür doch die Tatsache, dafs erst im Jahre 1886, also ungefähr 90 Jahre nach der Einführung der Steinkohlendestillation in die Technik und 30 Jahre nach der Isolierung des Benzols daraus, das Cyclopentadiën als nicht unwesent-

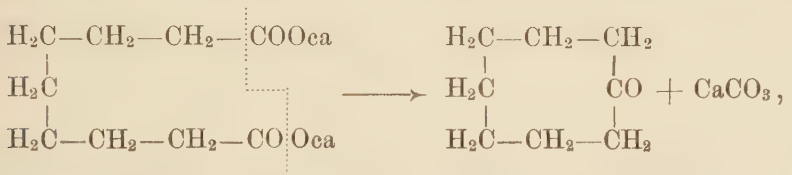
1) L. Knorr, B. 28 (1895) S. 714.
2) A. Andreocci, B. 25 (1892) S. 225.

licher Bestandteil der Leichtöle des Teer-Destillats aufgefunden worden ist.

Es war jedoch vorerst rein theoretisches Interesse, welches den Anstofs zu vorliegender Arbeit gab. Ich habe mir dabei zum Ziel gesetzt, wasserstoffärmere Derivate des Cyclooctans darzustellen und zu charakterisieren, um über die Möglichkeit der Bildung und über die Beständigkeit eines Kohlenstoffachtringes mit vier Doppelbindungen wenigstens einen ersten Aufschlufs geben zu können.

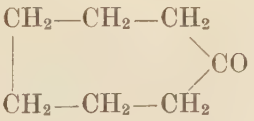
Geschichtliches vom Pseudopelletierin und seiner Konstitutionsaufklärung.

Ein Derivat des Kohlenstoffachtringes ist schon vor mehreren Jahren auf synthetischem Wege dargestellt worden. J. Wislicenus, H. Mager und K. Derlon erhielten[1]) bei der trockenen Destillation des Calciumsalzes der Azelaïnsäure $C_7H_{14}(CO_2H)_2$ das Azelaïnketon



als pfefferminzartig riechende Flüssigkeit.

Dieser Ringschlufs bildet ein vollkommenes Analogon zur Darstellung der niedrigeren Kernhomologen, z. B. des Suberons



durch Destillation von korksaurem Kalk[2]). Während sich jedoch das Suberon nach den Angaben von W. Markownikoff[3]) und von R. Willstätter[4]) als Ausgangsmaterial für die Darstellung von

1) A. 275 (1893) S. 363; B. 31 (1898) S. 1957.

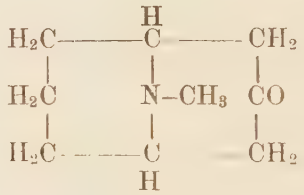
2) A. 199 (1879) S. 147; A. 211 (1882) S. 117; Journ. f. prakt. Chem. (2) 49 (1894) 409.

3) Journ. f. prakt. Chem. (2) 49, 409.

4) A. 317 (1901) S. 205.

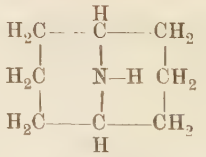
Cycloheptenen sehr gut eignet, dürfte das Azelaïnketon als solches bei den Kohlenstoffachtringen kaum in Betracht kommen. Denn ist schon die Darstellung und Reinigung der Azelaïnsäure wie die der Korksäure eine recht umständliche, so kommt als weiterer Nachteil — im Gegensatz zum Suberon — die ganz geringe Ausbeute an Azelaïnketon bei der Destillation hinzu.

Glücklicherweise findet sich aber in der Natur eine Verbindung mit einem Kohlenstoffachtring fertig vor, das Pseudopelletierin $C_9H_{15}NO$. Dieses von dem französischen Forscher Tanret im Jahre 1879 in der Rinde des Granatbaumes (Punica granatum) aufgefundene Alkaloïd — später n-Methylgranatonin genannt[1]) — enthält als Grundgerüst einen Kohlenstoffachtring, der durch eine N-Brücke in zwei Piperidinringe geteilt wird, und hat folgende Zusammensetzung:



Es ist ersichtlich, dafs durch einseitige Sprengung der N-Brücke daraus unmittelbar ein Derivat des einfachen Achtringes entsteht. Das Pseudopelletierin bildet also ein — wenn auch nicht in beliebiger Menge zugängliches — doch sehr geeignetes Ausgangsmaterial für den Abbau zu den Kohlenwasserstoffen.

1) Es sei hier auf die neuerdings in der Literatur und auch im folgenden gebrauchten Bezeichnungen für die Derivate des Pseudopelletierins hingewiesen. Nach dem Vorschlag von G. Ciamician (B. 29 S. 482) wurde als Ausgangspunkt der Nomenklatur die gesättigte O-freie sekundäre Base Granatanin $C_8H_{14}NH$ gewählt:



Die weiteren Abkömmlinge haben folgende Namen:

Granatenin $C_8H_{12}NH$	n-Methylgranatenin $C_8H_{12}.NCH_3$
Granatolin $C_8H_{13}OH.NH$	n-Methylgranatanin $C_8H_{14}.NCH_3$
Granatonin $C_8H_{12}O.NH$	n-Methylgranatolin $C_8H_{13}OH.NCH_3$
	n-Methylgranatonin $C_8H_{12}O.NCH_3$ (Pseudopelletierin).

Tanret hat das Pseudopelletierin zugleich mit drei anderen Pflanzenbasen[1]), die sirupös und bis heute noch wenig untersucht worden sind, aus der feingepulverten Granatbaumrinde gewonnen, indem er dieselbe mit dicker Kalkmilch im Überschufs verrührte und mit Chloroform extrahierte. Seine weitere, etwas umständliche Verarbeitung auf reines Pseudopelletierin[2]) wurde durch Ciamician und Silber vereinfacht[3]). Sie schüttelten den ersten Chloroformextrakt mit der nötigen Menge verdünnter Schwefelsäure durch, schieden das Basengemisch aus der wässerigsauren Lösung durch Alkali wieder aus und nahmen es in Äther auf. Beim Abdampfen des letzteren kristallisiert aus dem Rückstand allein das Pseudopelletierin, welches durch Absaugen und mehrmaliges Umkristallisieren aus Petroläther gereinigt wird. Es scheidet sich hierbei in weifsen, prismatischen Tafeln aus, die bei 48° schmelzen und bei 246° sieden.

Die Erforschuug der Konstitution dieses interessanten Alkaloïdes hat einen Zeitraum von ungefähr 20 Jahren beansprucht, und es ist vor allem das Verdienst von G. Ciamician in Bologna und seinen Schülern, in dem Pseudopelletierin auf Grund seiner Reaktionen und Spaltungsprodukte ein wahres Kernhomologes des Tropins erkannt zu haben.

Das Tropin ist zuerst von A. Ladenburg untersucht worden[4]). Das Hauptergebnis seiner Arbeiten war, dafs in diesem Alkaloïd ein hydrierter Pyridinring enthalten sei[5]). Ladenburg machte nämlich die Beobachtung[6]), dafs bromwasserstoffsaures Tropidin $C_8H_{13}N.HBr$, welches aus Tropin durch Wasserabspaltung erhalten wird, beim Erhitzen mit Brom in eine Verbindung $C_6H_5Br_2N$ übergeht, welche er als Methyldibrompyridin auffafste. Wurde Brom im Überschufs angewandt, so entstand das Dibrompyridin von Hofmann. Übereinstimmend fand er unter anderem, dafs Norhydrotropidin $C_7H_{13}N$ — die entmethylierte Stammsubstanz des Tropins — bei der Destillation seines salzsauren Salzes mit Zinkstaub in α-Aethylpyridin übergeführt wird. Auf Grund der gefundenen Tatsachen stellte daher Ladenburg (1882) eine erste Tropinformel[7]) auf,

1) Compt. rend. 86 (1270) 88.

2) Bl. de la soc. chim. (1879) 32 S. 466.

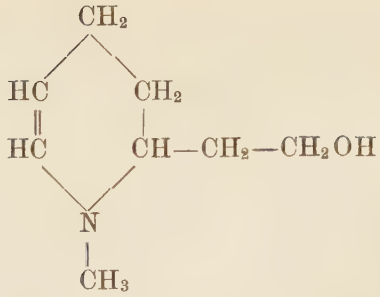
3) B. 25 S. 1601.

4) B. 12 (1879) S. 942; 13 S. 252, 608; 14, 227, 1876, 2127, 2404; 15, 1028, 1140; 16, 1408; 17, 152; 20 (1877) 1647; A. 217 (1883) 74.

5) B. 20 (1897) S. 1647.

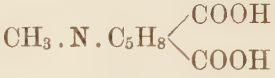
6) B. 20 S. 1649.

7) B. 15 (1882) S. 1031; B. 20 (1887) S. 1647.

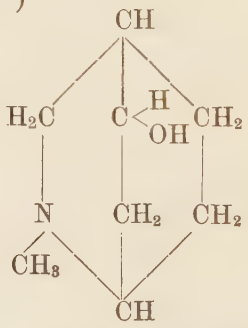


der ein hydrierter Pyridinring mit einer einzigen Seitenkette am Kohlenstoff zugrunde liegt.

Im Widerspruch damit hat G. Merling gefunden, dafs Tropin bei der Oxydation mit Chromsäure in eine zweibasische Säure, die Tropinsäure:



übergeht[1]). Grundlegend war eine spätere[2]) Veröffentlichung Merlings, in welcher er das Tropidin $C_7H_{13}N$ aus dem α-Methyltropidin $C_{10}H_{15}N$ — dem Produkte seiner erschöpfenden Methylierung — durch Erhitzen mit Salzsäure wieder zurückgewann. Der durch diese Reaktion nachgewiesene Doppelring kam in der gleichzeitig aufgestellten Tropinformel Merlings[3])

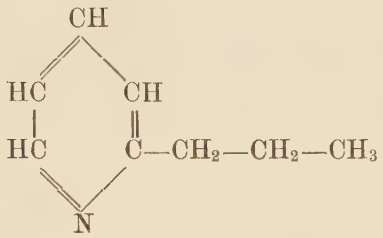


zum Ausdruck. Dieselbe erlaubte auch für alle übrigen Resultate eine befriedigende Erklärung.

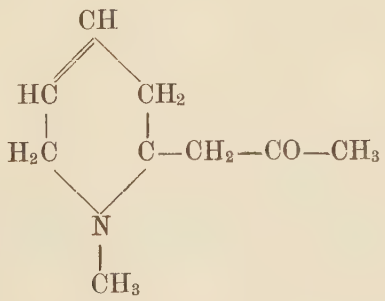
In ihren Untersuchungen über Pseudopelletierin fanden nun G. Ciamician und P. Silber eine auffallende Übereinstimmung

1) A. 216 (1883) S. 329.
2) B. 24 (1891) S. 3108.
3) B. 24 (1891) S. 3114.

in den Eigenschaften mit der Tropinreihe. Das Pseudopelletierin selbst erwies sich als ein Aminoketon [1]), dessen Stickstoff eine Methylgruppe trägt [2]). Dieses geht bei der Reduktion unter Aufnahme von 2 H-Atomen glatt in das entsprechende Alkamin, das Methylgranatolin $C_9H_{17}NO$ [3]) über, welches in jeder Hinsicht ein Homologes des Tropins vorstellt. Durch Wasserabspaltung erhielten Ciamician und Silber [4]) aus dem Alkamin eine ungesättigte Base, das Methylgranatenin $C_9H_{15}N$, das bei energischer Reduktion unter Anlagerung zweier H-Atome in das gesättigte Methylgranatanin $C_9H_{17}N$ übergeht. Diesen Derivaten entsprechen in der Tropinreihe das Tropidin $C_8H_{13}N$ und das Hydrotropidin oder Tropan $C_8H_{15}N$. Bei der Destillation mit Zinkstaub entsteht aus dem salzsauren Granatanin $C_8H_{14}NH$ [4]) — einem entmethylierten Methylgranatanin — in gleicher Weise α-Propylpyridin,



wie das homologe Tropinderivat α-Äthylpyridin liefert. Ciamician und Silber legten dem Methylgranatonin auf Grund der bisherigen Resultate zuerst eine der Tropinformel von Ladenburg ganz entsprechende zugrunde,

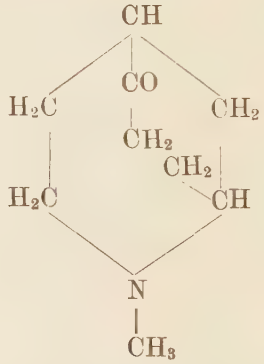


1) B. 26 (1893) S. 156, 157.
2) B. 27 (1894) S. 2851.
3) B. 26 (1893) S. 2741 u. f.
4) Ciamician und Silber, B. 27 (1894) S. 2851.

steliten jedoch später durch Oxydation von ψ-Methylgranatolin mit Chrom-Schwefelsäure die Methylgranatsäure [1])

$$CH_3 . N . C_6H_{10} \begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix}$$

— eine der Tropinsäure ganz analoge Dicarbonsäure — dar und bewiesen damit die Unzulänglichkeit der obigen Strukturauffassung. Aufserdem entsteht, wie sie fanden, bei der Destillation des Methylgranatoninjodmethylates $C_9H_{15}ON . JCH_3$ mit Barythydrat unter Abspaltung von Dimethylamin und Wasser ein nach Acetophenon riechendes Keton Granaton [2]) $C_8H_{12}O$, welches durch Oxydation mit Permanganat in Phenylglyoxylsäure übergeht und somit einen Benzolkern enthalten mufs.[3]) Die unterdessen von Merling aufgestellte und fast allgemein anerkannte Tropinformel bestimmte deshalb Ciamician und Silber, dem Pseudopelletierin folgende Struktur zuzuschreiben [4]):



Zu gleicher Zeit (1896) bestätigte Garelli [5]) durch die kryoskopische Methode den Doppelring.

Mit den 1895 und in den folgenden Jahren veröffentlichten Arbeiten R. Willstätters trat die Konstitutionsfrage des Tropins endlich in eine neue und letzte Phase. Durch Oxydation des Tropins

1) B. 29 (1896) S. 481.
2) B. 26 (1893) S. 157.
3) Es wird ihm die Struktur eines Dihydroacetophenons zugeschrieben.
4) B. 29 (1896) S. 481.
5) B. 29 S. 2973.

zum bisher unbekannten und reaktionsfähigeren Keton Tropinon $C_8H_{13}NO$ [1]) war es nämlich Willstätter ermöglicht, einen genaueren Einblick in die Konstitution der Tropine zu gewinnen. Er fand [2]), dafs das Keton mit Benzaldehyd ein Dibenzalderivat $C_8H_9NO(CH.C_6H_5)_2 + 2H_2O$ und mit Amylnitrit ein Diisonitrosotropinon $C_8H_9NO(=NOH)_2$ bildet und lieferte damit, im Widerspruch zu der Merling'schen Formel, den Beweis für das Vorhandensein der Gruppe

$$-CH_2-CO-CH_2-.$$ [3])

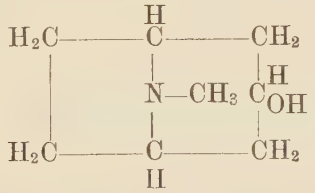
Von grundlegender Bedeutung war sodann der successive Abbau des Tropins zur normalen Pimelinsäure, [4])

$$\begin{array}{l} CH_2-CH_2-CH_2-COOH \\ | \\ CH_2-CH_2-COOH \end{array}$$

denn Willstätter hat damit den unzweideutigen Beweis erbracht, dafs die Tropinkörper eine fortlaufende Kette von sieben Kohlenstoffatomen enthalten.

Damit ist auch zugleich die Konstitution des Cocaïns endgiltig entschieden worden, da eine Reihe ausgezeichneter Untersuchungen [5]) schon früher gezeigt hatten, dafs demselben das Ringsystem des Tropins zugrunde liegt.

Gestützt auf seine erfolgreichen Arbeiten hat R. Willstätter die jetzt allgemein anerkannte Tropinformel



aufgestellt.

Diese neuen Ergebnisse blieben auch nicht ohne Rückwirkung auf die Pseudopelletierinerforschung, wurde doch die damalige

1) B. 29 (1896) S. 393.

2) B. 30 (1897) S. 731, 2679.

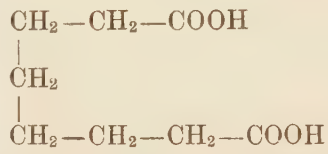
3) Wallach, B. 29 (1896) S. 1595, 2955. — Vorländer und Hobohm, B. 29 S. 1352 und 1836.

4) B. 31 (1898) S. 1535.

5) Einhorn, B. 22 (1889) 399; B. 23 (1890) 1338. — Liebermann, B. 23, 2518; B. 24, 606. — Vgl. auch R. Willstätter, B. 31 S. 2498 und 2655.

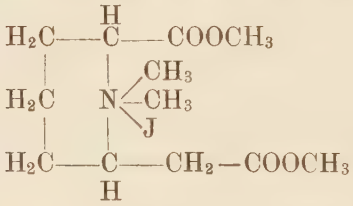
Konstitutionsauffassung desselben mit der Widerlegung der Tropinformel von Merling einer Hauptstütze beraubt. In der Tat wies zwei Jahre später (1899) Ciamicians Schüler Piccinini durch Darstellung der Dibenzal- und Diisonitrosoverbindung die Gruppe $-CH_2-CO-CH_2-$ auch für das Pseudopelletierin nach.[1])

In einer zweiten, bald darauf veröffentlichten Untersuchung[2]) beschrieb Piccinini des weitern, in enger Anlehnung an die Arbeiten von Willstätter, den vollkommenen Abbau des Pseudopelletierins zur Korksäure,

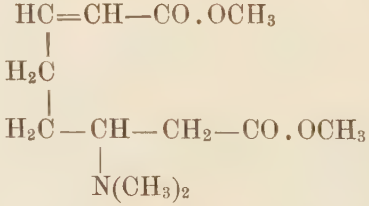


stellte damit die völlige Analogie mit den Tropinen endgiltig dar und lieferte den Beweis für das Vorhandensein eines unverzweigten Kohlenstoffachtringes. Der für die Struktur äufserst wichtige Abbau sei hier kurz angegeben:

Ausgehend vom Jodmethylat des Methylgranatsäuredimethylesters:



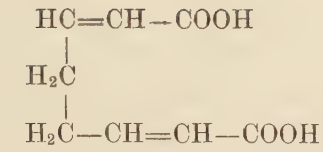
erhielt Piccinini bei der Destillation mit Alkalicarbonat den Ester der Dimethylgranatensäure:



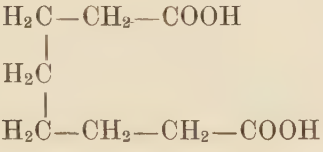
Aus seinem Jodmethylat entsteht beim Erhitzen mit konzentrierter Natronlauge Trimethylamin und das Natriumsalz einer Diolefindicarbonsäure, der Homopiperylendicarbonsäure:

1) Gazz. chim. ital. 29 I (1899) S. 408—420.

2) Chem. Centralbl. 1899 II S. 808. Gazz. chim. ital. 1899 II S. 104—114.

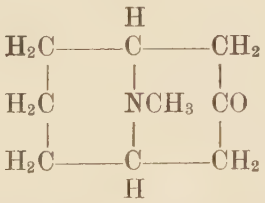


Durch energische Reduktion mit Natriumamalgam bildet sich daraus die normale Korksäure:



welche nach einer Reinigung mit 3proz. Permanganatlösung und wiederholtem Umkristallisieren den Smp. 141—142°[1]) und die Zusammensetzung $C_8H_{14}O_4$ (Korksäure) hatte.

Dieser Abbau veranlafste Piccinini, für das Alkaloïd der Granatwurzel eine der Willstätter'schen Tropinformel völlig analoge Struktur:



(Pseudopelletierin)

aufzustellen, da er einen darin enthaltenen Kohlenstoffachtring lückenlos bewiesen hat.

Die Methode der erschöpfenden Methylierung von A. W. Hofmann.

Den Abbau zu den Kohlenwasserstoffen ermöglicht die vielseitige und in der Alkaloïdforschung oft angewandte Methode der erschöpfenden Methylierung von A. W. Hofmann.

Seine grundlegende Beobachtung[2]), dafs die quaternären Ammoniumbasen bei der Destillation in Olefin, Trialkylamin und Wasser zerfallen:

$$N(C_nH_{2n+1})_4OH = N(C_nH_{2n+1})_3 + C_nH_{2n} + H_2O,$$

---

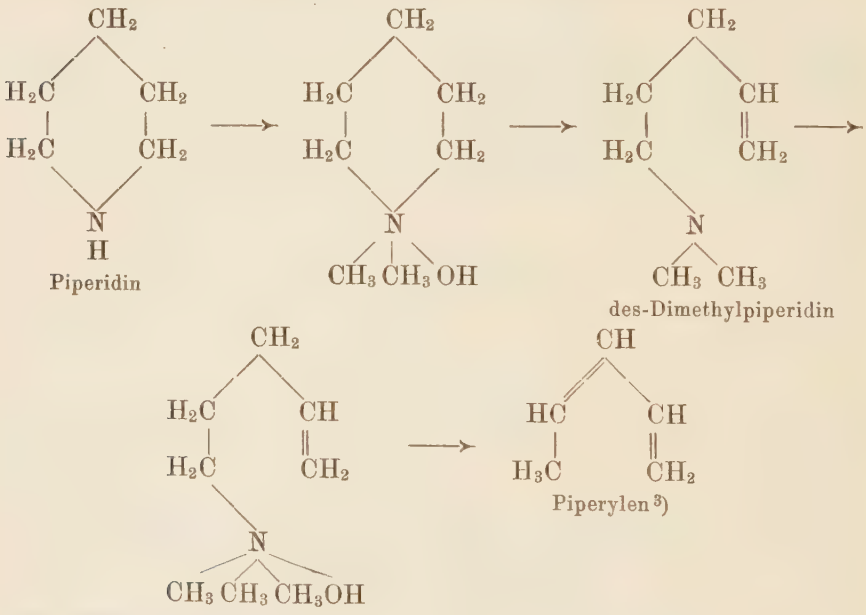
1) Smp. nach Krafft und Nördlinger 140°. B. 22 S. 818.

2) A. chem. pharm. (1851) 78, S. 263.

während allein das erste Glied der homologen Reihe, das Tetramethylammoniumhydroxyd hierbei Trimethylamin und Methylalkohol liefert:

$$N(CH_3)_4OH = N(CH_3)_3 + CH_3OH,$$

fand erst 30 Jahre später von Hofmann selbst die erste Anwendung für cyclische Basen, nämlich bei dem vorbildlich gewordenen Abbau des Piperidins[1]), der um eine Phase mehr erfordert als die erschöpfende Methylierung aliphatischer Amine. Beim Piperidin — ganz ebenso verhalten sich andere cyclische Basen — erhält man nacheinander **zwei** tertiäre Basen, das cyclische Methylpiperidin und das durch Ringsprengung gebildete des[2])-Dimethylpiperidin (welches erst durch spätere Untersuchungen aufgeklärt worden ist), und dann erst in der letzten Phase das N-freie Endprodukt, nämlich den Kohlenwasserstoff Piperylen:



1) B. 14 (1881) S. 494 und 659.

2) Zur leichteren Unterscheidung der cyclischen Basen, z. B. der Tropinbasen mit N-Brücke, von den Produkten der erschöpfenden Methylierung mit einfachem Ringsystem hat R. Willstätter (A. 317 S. 268) für die letzteren die Vorsilbe „des“ eingeführt. Diese Bezeichnung eignet sich auch für den obigen Fall, sowie speziell für die monoclischen Methylgranatoninderivate und kommt deshalb im folgenden zur Anwendung.

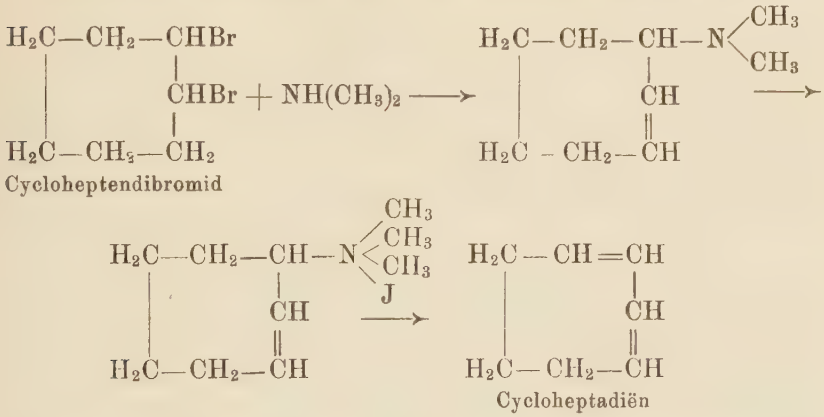
3) Diese Formel ist erst von J. Thiele auf Grund seiner Untersuchung (A. 319 [1901] S. 226) aufgestellt worden. A. W. Hofmann fafste das Piperylen als Divinylmethan auf.

Denselben Verlauf nimmt nach A. W. Hofmann die erschöpfende Methylierung des Coniins $C_5H_{10}N(C_3H_7)$ [1]).

A. Ladenburg gelangte durch Destillation von α-Methyltropinjodmethylat $C_7H_{10}ON(CH_3)_3J$ mit Ätzkali [2]) zum Tropiliden C_7H_8, und G. Merling lehrte die Bildung desselben Kohlenwasserstoffes durch Destillation von Methyltropidinmethylammoniumhydroxyd [3]) $C_7H_9N(CH_3)_3OH$.

Ganz abgesehen von dem Abbau der Alkaloïde hat sich das Prinzip der erschöpfenden Methylierung allgemein zur Darstellung von Kohlenwasserstoffen verwerten lassen z. B. bei der Synthese des Cycloheptadiëns C_7H_{10} und -triëns C_7H_8 nach R. Willstätter [4]).

Eine solche Anwendung mögen die folgenden Formeln erläutern:



Cycloheptendibromid

Cycloheptadiën

Hofmanns Methode läfst sich schliefslich ebenso bei Aminoketonen und -carbonsäuren anwenden und führt zu entsprechenden N-freien Produkten.

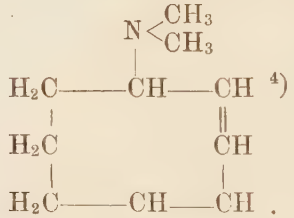
Wie R. Willstätter in seiner Arbeit über das Tropinon [5]) und wenig später Ciamician und Silber [6]) beobachteten, führt die erschöpfende Methylierung dieses Ketones unter Ringverschiebung zu einem Dihydrobenzaldehyd:

$$C_7H_{10}ON(CH_3)_2OH = C_7H_8O + NH(CH_3)_2 + H_2O.$$

1) B. 14 (1881) S. 710.
2) B. 14 S. 2129.
3) B. 24 (1891) S. 3109; A. 216 (1883) S. 329.
4) A. 317 S. 204.
5) B. 29 (1896) S. 402.
6) B. 29 S. 490.

Für die Anwendung der Methode bei Aminocarbonsäuren bietet, abgesehen von den Fällen, die im vorigen Kapitel[1]) bei der Granatsäure angeführt worden sind, der Abbau des Cocaïns interessante Beispiele. Aus dem Anhydroecgonin hat A. Einhorn[2]) mit Y. Tahara, A. Friedländer und R. Willstätter drei Säuren von der Formel $C_7H_7(COOH)$ erhalten, die später[3]) als Cycloheptatriëncarbonsäuren erkannt worden sind.

In der Pseudopelletierinreihe hatte die erschöpfende Methylierung schon zu verschiedenen N-freien Derivaten, bisher jedoch zu keinem Kohlenwasserstoff geführt. Dieser Umstand ist zurückzuführen auf das eigenartige Verhalten der von Ciamician und Silber einzig dargestellten, dimethylierten Base, des-Dimethylgranatenin

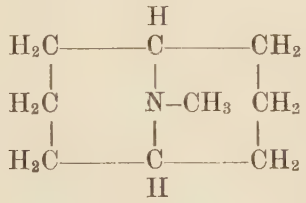


Dieses durch erschöpfende Methylierung von Methylgranatenin entstehende Zwischenprodukt[5]) reagiert nämlich mit Jodmethyl nur unter völliger Zersetzung, wodurch sein Abbau nach der Hofmannschen Methode unmöglich wird. Auch sonst zerfällt das des-Dimethylgranatenin sehr leicht, z. B. in verdünntsalzsaurer Lösung in Dimethylamin und einen ketonartigen Körper, Granatal $C_8H_{12}O$[5]) — nach Ciamician und Silber ein Tetrahydroacetophenon. Dieses Verhalten erinnert lebhaft an den früher von Merling beobachteten Zerfall des β-Methyltropidins $C_8H_{13}N$, welches unter denselben Bedingungen das Keton Tropilen $C_7H_{10}O$ liefert, dem nach neueren Versuchen wahrscheinlich die Struktur eines Methylcyclohexenons zukommt[6]).

1) Siehe S. 22 und 23.
2) B. 26 (1893) S. 325; B. 26 S. 1490; A. 280 (1894) S. 96.
3) R. Willstätter, B. 31 (1898) S. 2498.
4) Ort der doppelten Bindungen nicht bestimmt.
5) B. 26 (1893) S. 2746.
6) R. Willstätter, A. 317 (1901) S. 249.

Theoretischer Teil.

Im ersten Kapitel des experimentellen Teils sind Versuche beschrieben, die — vom ψ-Methylgranatolin $C_9H_{17}NO$ ausgehend — zu Derivaten des Cyclooctans führen. Ich beabsichtigte, aus denselben ungesättigte Kohlenwasserstoffe darzustellen. Zu geringe Ausbeuten haben mich jedoch dazu veranlafst, diesen Weg aufzugeben und statt dessen das Methylgranatanin



als Ausgangsmaterial zu wählen.

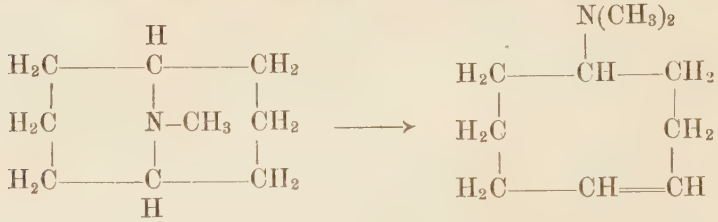
Bei der Gewinnung dieser sauerstofffreien Base begegnete ich einem noch unbekannten Methylgranatolin $C_9H_{17}NO$, dessen Untersuchung auf Seite 59 mitgeteilt wird.

Bildung von Cyclooctadiën aus Methylgranatanin.

Ausgehend von dem in der Literatur schon wohlcharakterisierten Methylgranatanin [1]) erhielt ich durch erschöpfende Methylierung in der ersten Phase eine ölförmige Base vom Siedepunkt 89,5—92° (unter

1) G. Ciamician und P. Silber, B. 26 (1893) S. 2750 und A. Piccinini, Gazz. chim. ital. 1902 I, S. 263.

14,5 mm Druck), der die Struktur eines Δ^4-des-Dimethylgranatanins zuzuschreiben ist, wie aus der Art ihrer Entstehung hervorgeht:



Methylgranatanin — des-Dimethylgranatanin

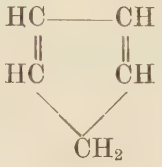
Diese Base verbindet sich — im Gegensatz zum obenerwähnten des-Dimethylgranatenin — mit Jodmethyl zu einem vollkommen beständigen Jodmethylat und führt deshalb bei der Destillation ihres quaternären Hydroxyds zum ersten Kohlenwasserstoff, dem Cyclooctadiën, einem wasserklaren Öl, das unter 16,5 mm Druck bei 39,5° siedet und sich durch seinen äufserst penetranten und kakodylartigen Geruch auszeichnet. Natürlich ist das Cyclooctadiën völlig unbeständig gegen Permanganat und addiert begierig Brom. Gerade durch diese beiden Merkmale unterscheidet es sich total von einem isomeren Kohlenwasserstoff (Sdp. 50—52° bei 17 mm), den O. Döbner[1]) durch Destillation von Vinylacrylsäure oder ihrem Polymerisationsprodukt mit Barythydrat dargestellt und mit einigem Vorbehalt als Cyclooctadiën angesprochen hat. Aufser dem einfachen Kohlenwasserstoff C_8H_{12} hat Döbner analog aus Säuren der Sorbinsäurereihe auch substituierte Cyclooctadiëne, nämlich Dimethyl- und Diphenylcyclooctadiën dargestellt, deren gemeinsame Eigentümlichkeit die Indifferenz gegen Brom und Beständigkeit gegen Permanganat ist. Aber gerade nach diesen Eigenschaften ist es, ungeachtet der zur Bestätigung der Doppelbindungen angeführten Molekularrefraktionen, gewifs, dafs die merkwürdigen Kohlenwasserstoffe von Döbner keine doppelten Bindungen enthalten und mit Unrecht als Cyclooctadiëne interpretiert worden sind. Der Kohlenwasserstoff C_8H_{12} mufs ein dreifaches Ringsystem enthalten, um gesättigt zu sein.

In seinem Verhalten steht das Cyclooctadiën dem Cycloheptadiën C_7H_{10} und dem Cyclopentadiën C_5H_6 nahe.

Eigentümlicherweise ist die Ähnlichkeit mit dem von Krämer und Spilker eingehend untersuchten Cyclopentadiën besonders stark

1) B. 35 (1902) S. 2129; siehe auch O. Döbner und H. Staudinger, B. 36 (1903) S. 4318.

ausgeprägt, was sich vor allem in dem Polymerisationsbestreben beider Kohlenwasserstoffe äufsert. Das auch durch sein Vorkommen im Teerdestillat der Steinkohlen bemerkenswerte Cyclopentadiën wurde schon 1886 von Roscoe[1]) im niedrigst siedenden Teerdestillat in Form eines kristallinischen Polymeren entdeckt und Étard und Lambert hatten fünf Jahre später[2]) den reinen Kohlenwasserstoff selbst in Händen. Die eigentliche Aufklärung über seine Eigenschaften und Struktur verdanken wir jedoch erst der schönen Untersuchung von Krämer und Spilker, welche — gestützt auf die Analyse, die Additionsfähigkeit von vier Brom, sowie vor allem auf die Bestimmung des Molekularbrechungsvermögens — dem Kohlenwasserstoff die Struktur



zugeschrieben haben.

Die interessanteste Eigenschaft des Cyclopentadiëns ist sein aufserordentliches Polymerisationsvermögen, wobei es in ein weifskristallinisches, bimolekulares Polymeres $(C_5H_6)_2$ übergeht. Ein sehr ähnliches Verhalten zeigt nun das Cyclooctadiën. Dieser Kohlenwasserstoff verwandelt sich bei gewöhnlicher Temperatur nach kurzem Stehen, beim Anwärmen spontan und unter Wärmeentwicklung in ein Gemisch von Polymerisationsprodukten. Durch Äther wird demselben das Dicyclooctadiën $(C_8H_{12})_2$ in Form eines schön kristallisierenden, weifsen Körpers vom Smp. 114° entzogen. Ein höheres Polymeres $(C_8H_{12})_x$ ist in Xylol löslich und fällt aus dem erkaltenden Extrakt als mikrokristallinischer, weifser Niederschlag aus, während der Rückstand — anscheinend ein etwas sauerstoffhaltiges Polymeres von noch gröfserem Molekulargewicht — in allen Solventien unlöslich ist und dadurch der Reinigung trotzt. Wie beim Dicyclopentadiën beginnt bei Zutritt von Luft unter Aufnahme von Sauerstoff, wie sie besonders auch von Engler in anderen Fällen beobachtet worden ist[3]), eine langsame Verharzung. Der beim Dicyclopentadiën in der Wärme hauptsächlich eintretende Zerfall in den monomolekularen

1) A. 232 (1886) S. 348.
2) Compt. rend. (1892) 112 S. 945
3) B. 34 (1901) S. 2932.

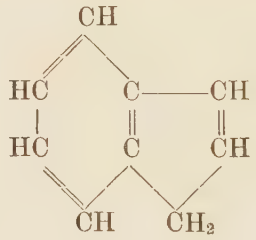
Kohlenwasserstoff findet jedoch beim Dicyclooctadiën nur in geringem Maſse statt.

Ähnliche Polymerisationen sind übrigens schon vor längerer Zeit bei verschiedenen ungesättigten Kohlenwasserstoffen beobachtet worden. Ein bekanntes und wichtiges Beispiel hiefür ist das Styrol:

$$C_6H_5—CH=CH_2.$$

Schon Blyth und Hofmann[1]) und ferner Berthelot[2]) untersuchten das glasartige Metastyrol $(C_8H_8)_x$, welches nach längerem Aufbewahren bei gewöhnlicher Temperatur, sofort beim Erhitzen auf 200° oder beim Übergieſsen mit konz. Schwefelsäure aus dem Kohlenwasserstoff entsteht. Ein flüssiges Distyrol $(C_8H_8)_2$ erhielten Königs und Mai[3]) unter gewissen Bedingungen aus dem Styrol in Eisessig-Schwefelsäurelösung, während ein Isomeres davon, das feste Distyrol, aus dem Kohlenwasserstoff selbst nicht entsteht[4]).

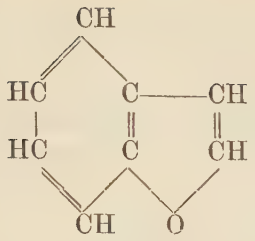
Dann verwandelt sich ein Derivat des Pentadiëns, das Inden,



— wie Krämer und Spilker fanden —[5]) unter lebhafter Temperatursteigerung beim Versetzen mit zml. konz. Schwefelsäure oder mit Aluminiumchlorid in das harzförmige Parainden $(C_9H_8)_x$, dessen Smp. erst bei 210° liegt. Ein tetramolekulares Polymeres liefert das Cumaron[6]),

---

1) A. 53 S. 311.
2) Bl. 6 S. 296.
3) B. 25 (1892) S. 2658.
4) Engler, Leist, B. 6 (1878) S. 256. — Miller, A 189 S. 340.
5) B. 33 (1900) S. 2260.
6) Krämer u. Spilker, B. 33 (1900) S. 226.



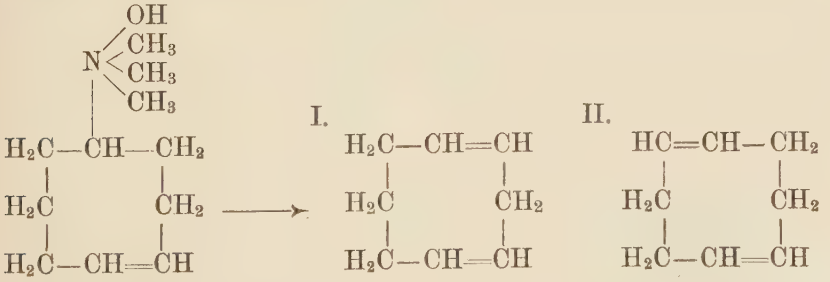
welches eine dem Inden analoge Struktur besitzt. Besonders leicht vollzieht sich auch die Polymerisation des Anthracens $C_{14}H_{10}$, welches schon beim Stehen seiner gesättigten (Xylol-)Lösung im Sonnenlicht sich zu einem dimolekularen Paraanthracen $(C_{14}H_{10})_2$ polymerisiert [1]).

Die angeführten Beispiele dürften zur Genüge zeigen, wie ausgesprochen die Neigung zur Polymerisation bei ungesättigten Kohlenwasserstoffen mit zwei doppelten Bindungen ist. Eine Ausnahme macht dabei das Cycloheptadiën, das weder beim Aufbewahren, noch beim Destillieren Polymerisation erleidet. Dies ist um so auffallender, als es sich jetzt gezeigt hat, dafs sein nächst höheres Kernhomologes, das Cyclooctadiën, sich den kleineren Ringsystemen in dieser Eigenschaft anschliefst.

Dem Cyclooctatriën fehlt — wie im folgenden zu beschreiben ist — ebenso wie dem Cycloheptadiën die Fähigkeit, sich zu polymerisieren; auch Gemische von Cyclooctatriën und -diën neigen nicht im mindesten zur Polymerisation.

Konstitution des Cyclooctadiëns.

Dem Cyclooctadiën müfste bei normalem Verlauf der Bildungsreakion die Struktur einer $\Delta^{1,4}$- oder $\Delta^{1,5}$-Verbindung zukommen:



1) Fritzsche, Z. 1867 S. 290. — Linebarger, Am. 14 (1892) S. 599.

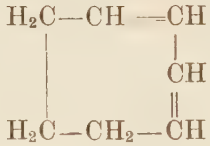
Die folgenden Gründe machen es jedoch sehr wahrscheinlich, dafs das Cyclooctadiën die doppelten Bindungen als konjugierte enthält:

Aus den drei isomeren Dimethylaminocycloheptenen, der Δ^2-Base, welche aus dem Δ^2-Cycloheptencarbonsäureamid nach A. W. Hofmanns Hypobromitmethode und darauf folgende Methylierung entsteht [1]),

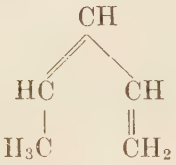
der Δ^3-Base, welche bei der erschöpfenden Methylierung von Tropan gebildet wird [2]), und

der Δ^4-Base, die durch Reduktion von α-Methyltropidin gewonnen wurde [3]) und deren Konstitution durch Bromaddition und Überführung in Tropidinhalogenalkylat bewiesen ist,

hat R. Willstätter bei der erschöpfenden Methylierung einen einzigen Kohlenwasserstoff Cycloheptadiën erhalten, welchem die Konstitution



zukommen mufs, denn durch Einwirkung von Dimethylamin in indifferentem Lösungsmittel auf sein Monohydrobromid entsteht daraus das wohlcharakterisierte Δ^2-Dimethylaminocyclohepten. [4]) Es findet also bei der Bildung des Kohlenwasserstoffes unbedingt Verschiebung einer Doppelbildung statt. Bei dem von A. W. Hofmann als Divinylmethan beschriebenen Piperylen [5]) verhält es sich ebenso, denn — wie J. Thiele untersucht hat [6]) — besitzt es nicht die seiner Darstellung entsprechende Struktur eines Divinylmethans, sondern diejenige eines Methylbutadiëns,



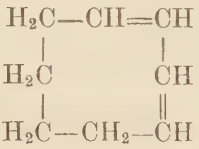
1) R. Willstätter, A. 317 S. 243.
2) A. 317 S. 293.
3) A. 317 S. 285.
4) A. 317 S. 223.
5) B. 14 (1889) S. 659.
6) A. 319 S. 226.

seine Bildung aus dem Piperidin ist also ebenfalls mit der Verschiebung einer doppelten Bindung verknüpft.

Aufserdem ist für die Konstitution des Cycloheptadiëns beweisend die Bromaddition in 1—4-Stellung, entsprechend Thieles Theorie.

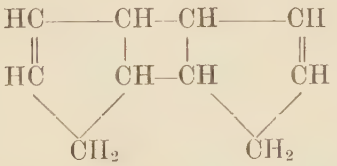
Das entstehende Dibromid gibt nämlich durch Einwirkung von Methylamin das dem Tropidin isomere Isotropidin[1]), dessen Bildung nur bei 1—4-Stellung des Broms erklärlich ist.

Dem Cyclooctadiën ist also auf Grund der Analogie mit dem angeführten Kohlenwasserstoff folgende Struktur zuzuschreiben:



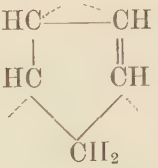
Konstitution des Dicyclooctadiëns.

Dem Dicyclopentadiën haben Krämer und Spilker — hauptsächlich auf Grund der Bestimmung des Molekularbrechungsvermögens, welches zwei doppelte Bindungen erwarten läfst — die Konstitution



zugeschrieben.[2])

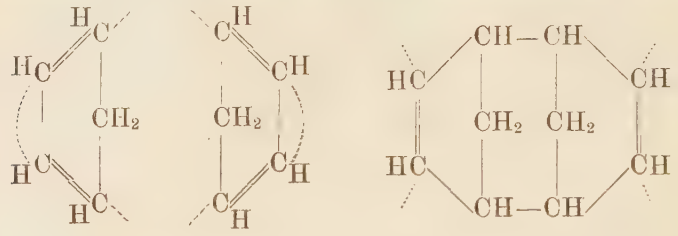
Bei dieser Formulierung würde ein Ringschlufs in 1—2-Stellung stattfinden, der somit eine Ausnahme für Thieles Theorie der Addition konjugierter Doppelbindungen bedeuten würde, da ja nach Thiele das Cyclopentadiën in 1—4-Stellung Partialvalenzen aufweist[3]):



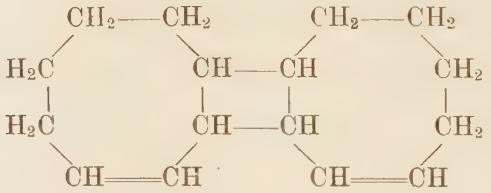
1) A. 317 S. 366.
2) B. 29 (1896) S. 552.
3) A. 314 S. 300.

In Übereinstimmung mit dieser Theorie steht die Addition von zwei Bromatomen, die ausschliefslich zu einem 1—4-Dibromid führt.[1])

Es läfst sich deshalb ebensowohl vermuten, dafs die Polymerisation im Sinne der Theorie von Thiele stattfinde, um so mehr als der entstehende Kohlenstoffsechsring bekanntlich eine gröfsere Bildungstendenz zeigt wie der Vierring. Die Reaktion würde folgendermafsen verlaufen, indem an Stelle der zwei konjugierten eine neue mittlere Doppelbindung auftritt:



Für das Dicyclooctadiën lassen sich dementsprechend mehrere Strukturformeln aufstellen, je nachdem Ringschlufs zu einem Vier-, Sechs- oder Achtring stattfindet. Doch ist der erstern Formulierung



insofern der Vorzug zu geben, als sie die Bildung der höhern Polymeren am besten verdeutlicht.

Bildung von Cyclooctatriën aus den Bromiden des Cyclooctadiëns.

Die Überführung des Cyclooctadiëns in den um zwei H-Atome ärmeren Kohlenwasserstoff, das Cyclooctatriën, war mit sehr grofsen Schwierigkeiten verknüpft. Die ausgezeichneten Dienste, welche die Anlagerung von Brom mit darauffolgender Abspaltung von Brom-

1) A. 314 (1901) S. 300.

wasserstoff in vielen ähnlichen Fällen[1]) und speziell beim Cycloheptadiën[2]) geleistet hat, liefsen einen glatten Reaktionsverlauf erwarten. Nach der Vorschrift für das Cycloheptadiën[3]) addierte ich zwei Brom an das Cyclooctadiën und bewirkte durch Erhitzen des Rohproduktes der Bromaddition oder auch des fraktionierten Dibromids mit Chinolin eine Abspaltung von Bromwasserstoff, welche quantitativ nach der Gleichung: $C_8H_{12}Br_2 + 2C_9H_7N = 2C_9H_7N.HBr + C_8H_{10}$ verlaufen sollte. Eigentümlicherweise entsteht jedoch — wie eine Reihe variierter Versuche ergab — ein Kohlenwasserstoff, dessen Zusammensetzung jedesmal einen Gehalt an C und H aufwies, der zwischen den Werten für Octadiën und Octatriën liegt, sich aber mit einem einheitlichen Kohlenwasserstoff nicht vereinbaren läfst.

Um für dieses unerwartete Ergebnis eine Erklärung geben zu können, will ich auf den Reaktionsverlauf etwas näher eingehen.

Das Cyclooctadiën addiert zwei Atome Brom unter lebhafter Entwicklung von Bromwasserstoff. Es entsteht infolgedessen auch bei sorgfältiger Vermeidung von Feuchtigkeit ein Gemenge von Cyclooctadiëndibromid (= Dibromcycloocten) $C_8H_{12}Br_2$ und Monobromcyclooctadiën $C_8H_{11}Br$, welche daraus beide durch Fraktionierung als süfslich riechende, sehr leicht zersetzliche Öle erhaltbar sind. Die Substanzen sind leicht rein zu erhalten, so dafs sie den richtigen Bromgehalt aufweisen. Allein darüber hinaus fehlt es an Methoden der Reinigung, da sie nicht kristallisieren und überdies leicht zersetzlich sind. Es ist ungewifs, ob das Di- und das Monobromid einheitlich sind, möglicherweise liegen stellungsisomere und geometrisch-isomere Bromide in diesen Gemischen vor.

Auch in seinem Verhalten gegen Brom äufsert sich die Verwandtschaft des Cyclooctadiëns zum Cyclopentadiën. Thiele hat gefunden, dafs dieser Kohlenwasserstoff neben dem festen, von Krämer und Spilker schon beschriebenen[4]) 1—4-Dibromid, auch ein stereoisomeres, flüssiges bildet, welches während der Darstellung und bei der Destillation unter vermindertem Druck beträchtliche Mengen Bromwasserstoff entwickelt. Nach sorgfältiger Reinigung durch wieder-

1) Vgl. z. B. v. Baeyer, B. 25 (1892) S. 1840. — Markownikoff, A. 302 (1898) S. 29. — Hoffmann u. Königs, B. 16 (1883) S. 736. — Einhorn u. Willstätter, A. 280 (1894) S. 159—165.

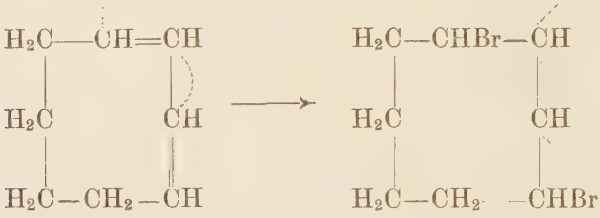
2) R. Willstätter, A. 317, 215.

3) R. Willstätter, A. 317, 256.

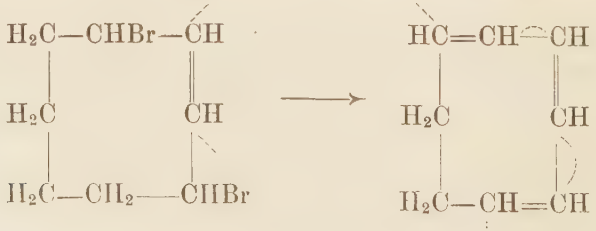
4) B. 29 (1896) S. 555.

holte Fraktionierung an der Quecksilberluftpumpe verschwand diese Eigenschaft jedoch und das reine Dibromid liefs sich monatelang ohne Veränderung aufbewahren. Thiele erklärte diese Erscheinung so, dafs die ursprüngliche Zersetzbarkeit auf einer Verunreinigung durch Bromid des dimolekularen Polymeren beruhe. Möglicherweise ist die heftige HBr-Entwicklung während der Bromierung des Cyclooctadiëns auf denselben Grund zurückzuführen. Doch bleibt auch nach wiederholter Fraktionierung die Zersetzlichkeit bestehen, und hierin zeigt sich eine Ähnlichkeit mit dem Dibromid des Cycloheptadiëns, welches ebenfalls nach wenigen Tagen stark zersetzt ist.

Nach der Theorie der Partialvalenzen müfste die Bromaddition durchwegs in 1—4-Stellung stattfinden unter Bildung einer neuen mittleren Doppelbindung:

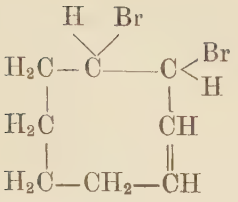


Thiele hat auch tatsächlich durch Oxydation bewiesen, dafs die Bromanlagerung beim Butadiën C_4H_6 und — wie schon des öftern erwähnt — beim Cyclopentadiën C_5H_6 nur in 1—4-Stellung stattfindet[1]) unter Bildung cis - trans - isomerer Bromide. Derartige cis - trans-Isomere mögen auch in dem von mir erhaltenen Bromierungsprodukt enthalten sein. Diese Stereoisomeren müfsten jedoch bei der Einwirkung von Chinolin quantitativ in das Cyclooctatriën mit konjugierten Doppelbindungen — da eine Allenbindung nicht wahrscheinlich ist — übergehen:



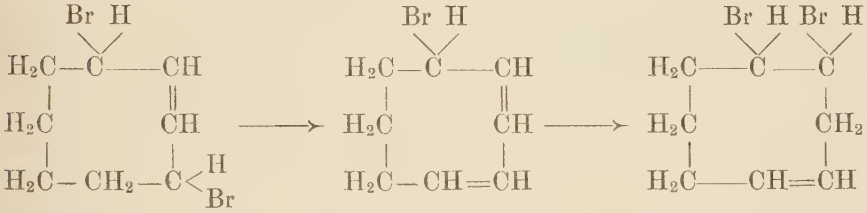
In meinem Dibromid ist aber möglicherweise auch 1—2-Dibromid des Cyclooctadiëns

1) A. 308 (1899) S. 338; A. 314 S. 300.



enthalten, und in diesem Falle wird die Einwirkung von Chinolin anders verlaufen.

Die Bildung von 1—2-Dibromiden ist auf zwei Wegen möglich. Es könnte sich erstens entgegen der Theorie von Thiele von vornherein Brom zum Teil in 1—2-Stellung anlagern, oder es wird der aus dem zuerst gebildeten 1—4-Dibromid entwickelte Bromwasserstoff zum Teil wieder angelagert und zwar in 1—2-Stellung



Auch für Addition in 1—2-Stellung an Systeme mit konjugierten Doppelbindungen, wie sie hier angenommen werden, weist die Literatur schon sichere Beispiele auf.[1]) Gelegentlich seiner Untersuchungen über monocyclische Tropinbasen hat R. Willstätter den scharfen Beweis geliefert, dafs beim Methyltropidin $C_9H_{15}N$ mit benachbarten Doppelbindungen eine Anlagerung von Salzsäure ausschliefslich in 1—2-Stellung stattfindet[2]), da nur unter diesen Bedingungen die Bildung von ψ-Methyltropin erklärlich ist.

Dibromide, welche Brom an benachbarten C-Atomen enthalten, zeigen nun grofse Neigung, das Halogen als solches (Br_2) abzuspalten, wie in einer Reihe von Fällen beobachtet worden ist.[3]) Ein besonders naheliegendes Beispiel bildet ein cyclischer Kohlenwasserstoff mit einer Doppelbindung — bei dem also Addition nur in 1—2-Stellung

1) Vgl. F. W. Hinrichsen, A. 336 (1904) S. 168 u. 323.

2) A. 317 (1901) S. 337; vgl. auch S. 276.

3) Vgl. z. B. Perkin J., (T) (1894) S. 957. — R. Willstätter, A. 280 (1894) S. 155.

stattfinden kann. W. Markownikoff erhielt[1]) nämlich aus dem Cycloheptendibromid bei der Einwirkung von Chinolin unter Bromabspaltung nur unverändertes Cyclohepten an Stelle des erwarteten Cycloheptadiëns zurück.

Falls also ein Teil des Bromides als 1—2-Dibromid vorliegt, so erklärt sich ohne Schwierigkeit die teilweise Rückbildung von Cyclooctadiën und somit die unabänderliche Entstehung eines Kohlenwasserstoffgemisches.

Da ich weder aus dem Rohprodukt der Addition von Brom an Cyclooctadiën noch aus dem fractionierten Dibromid reines Cyclooctatriën zu erhalten vermochte, habe ich versucht, als Ausgangsmaterial das neben dem Dibromid auftretende Monobromcyclooctadiën zu verwerten. Dieses ist ja entstanden durch Abspaltung von einem Molekül Bromwasserstoff am Dibromid, hier können also nicht mehr zwei benachbarte Bromatome als solche austreten und es ist die beste Aussicht gegeben, auch in einer weiteren Phase glatt Bromwasserstoff abzuspalten. Meine diesbezüglichen Versuche des Erhitzens mit Chinolin haben nun eigenartigerweise genau dasselbe Resultat ergeben wie die frühern: Die Analysen deuten wieder — und zwar in gleichem Verhältnis wie die ersten — auf ein Gemisch von Cyclooctadiën und -triën.

Das Resultat ist auf den ersten Blick ganz unverständlich. Eine Erklärung liefse sich auf zwei Arten versuchen. Einmal ist es nicht ohne weiteres ausgeschlossen, dafs dem Monobromid eine um zwei H-Atome reichere Substanz beigemengt ist. Diese wäre bei der Bromaddition entstanden durch gleichzeitige Addition von Bromwasserstoff an das Cyclooctadiën und würde natürlich diesen Kohlenwasserstoff regenerieren. Zweitens ist es nicht undenkbar, dafs bei der Einwirkung von Chinolin auf das Bromid nur das Brom durch Wasserstoff ersetzt worden ist. Diese Erklärung mufs man auch bei der Beurteilung der oben angeführen Versuche im Auge behalten.

Bildung des Cyclooctatriëns aus Dimethylaminocyclooctadiën.

Mit Hilfe der erschöpfenden Methylierung ist die Einführung der dritten Doppelbindung schliefslich doch geglückt — freilich auf einem umständlichen Wege, der mir nur eine kleine Menge des gesuchten Cyclooctatriëns in die Hand gegeben hat. — Es wurde hierbei

---

1) Journ. für Pract. Chemie (2) 49 S. 430.

der von R. Willstätter beim Cyclohepten angewandte Weg[1]) befolgt. Auch im vorliegenden Fall verläuft die Einwirkung von Dimethylamin auf das Dibromid des Kohlenwasserstoffes zum gröfsten Teil im Sinne der Gleichung:

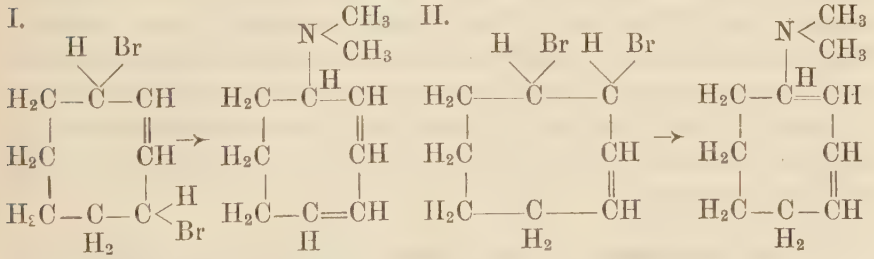
$$C_8H_{12}Br_2 + 2NH(CH_3)_2 = C_8H_{11}N(CH_3)_2HBr + N(CH_3)_2H.HBr$$

indem das Amin auf das eine Brom substituierend wirkt, das zweite jedoch als Bromwasserstoff abspaltet. Es ist ersichtlich, dafs der aus diesem Dimethylaminocyclooctadiën bei der erschöpfenden Methylierung entstehende Kohlenwasserstoff eine doppelte Bindung mehr enthalten mufs, wenn nicht eine Sprengung des Ringes eintritt.

Ich ging bei Anwendung dieser Methode direkt von dem bei der Bromierung entstehenden Gemisch von Dibromcycloocten und Monobromcyclooctadiën aus (111 g). Denn abgesehen von den beträchtlichen Verlusten, welche eine Fraktionierung derselben zur Folge hat, ist es für die Substitution durch die Aminogruppe ohne Belang, ob das eine Brom sich schon vor der Einwirkung des Amins oder erst während derselben abspaltet.

Bei der Substitution entsteht ein Gemisch ölförmiger intensiv riechender Basen. Die Fraktionierung ergab, dafs in demselben mindestens drei Monoaminobasen enthalten sind. Diamine dagegen, wie sie in ähnlichen Fällen[2]) entstehen können, sind darin nicht aufgefunden worden.

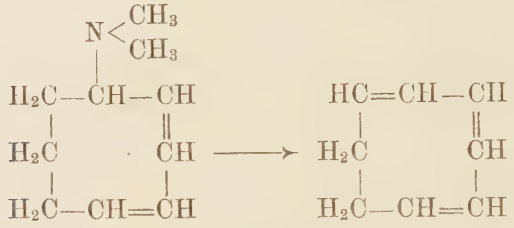
Zwei der Basen sind der Übereinstimmung in Siedepunkt und Zusammensetzung nach offenbar stellungsisomere Dimethylaminocyclooctadiëne. Diese müssen notwendigerweise entstehen, wenn Dimethylamin auf isomere Dibromide wie in diesem Fall einwirkt. Dementsprechend können folgende zwei Aminobasen entstehen:



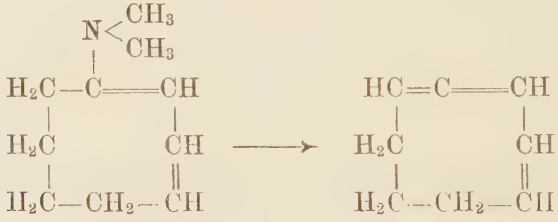
1) A. 317 S. 208; vgl. auch S. 25.
2) R. Willstätter, A. 317 S. 258.

Mit dieser Strukturauffassung stimmt das Ergebnis ihrer erschöpfenden Methylierung gut überein. Der Kohlenwasserstoff C_8H_{10} entsteht nämlich — und zwar diesmal in reinem Zustande und in befriedigender Ausbeute — nur aus der einen Base (I), während die andere unter Verharzung eine durchgreifende Änderung erleidet.

Das $\Delta^{2,4}$-Dimethylaminooctadiën (I) kann bei der Destillation in glatter Reaktion zum Cyclooctatriën führen:



Das $\Delta^{1,3}$-Amin (II) dagegen müfste hierbei in ein kaum existenzfähiges Triën mit Allenbindung übergehen:



oder es müfste Verschiebung der einen Doppelbindung stattfinden. Statt dessen tritt unter Aufnahme von Wasser Bildung von unbeständigen, sauerstoffhaltigen Substanzen ein. Durch dieses Verhalten erinnert die $\Delta^{1,3}$-Base an das von Ciamician und Silber beschriebene und im vorigen Kapitel schon erwähnte des-Dimethylgranatenin [1]). Sein leicht eintretender Zerfall in Dimethylamin und Granatanal $C_8H_{12}O$ — nach Ciamician und Silber ein Tetrahydroacetophenon — läfst vermuten, dafs dem Dimethylgranatenin ebenfals die Struktur einer $\Delta^{1,3}$-Base zukommt.

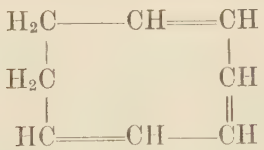
Eine Umlagerung in den stabilen Benzolsechsring konnte bei irgend einer durchgreifenden Reaktion nicht beobachtet werden. Es

1) Siehe S. 26.

ist dies um so merkwürdiger, als bei dem nach der von Baeyer'schen Spannungstheorie entschieden stabileren Kohlenstoffsiebenring eine solche stattfindet. R. Willstätter beschreibt[1]) das Auftreten eines gegen Permanganat beständigen Bromtoluols C_7H_7Br bei der Einwirkung von Dimethylamin auf Cycloheptendibromid bei höherer Temperatur (140°). Ich erhielt allerdings bei dem entsprechenden Versuch neben den oben angeführten zwei Basen eine dritte von derselben Zusammensetzung, deren um 40° höherer Siedepunkt nur durch Konstitutionsverschiedenheit erklärlich ist. Ein Benzolderivat lag jedoch nicht vor, denn dasselbe müfste bei der erschöpfenden Methylierung mit der Einführung der dritten Doppelbindung in ein gesättigtes und beständiges Produkt übergehen. Statt dessen entsteht hierbei eine leicht verharzende, gegen Permanganat stark unbeständige Verbindung. Eine ähnliche unaufgeklärte Isomerieerscheinung zeigt das Methylgranatolin bei der erschöpfenden Methylierung.

Neben dem syrupösen des-Dimethylgranatolin $C_{10}H_{19}NO$ von dem ungefähr zu erwartenden Siedepunkt entstand ein zweites Alkamin von der nämlichen prozentischen Zusammensetzung. Im Gegensatz zu dem ersteren Reaktionsprodukt ist diese Base jedoch ein leicht flüssiges Öl und siedet schon um 20° niedriger als dasselbe. Die Struktur mufs also von Grund aus eine andere sein; die Eigenschaften der Base sind jedoch entschieden nicht die einer Benzolverbindung. Möglicherweise findet eine Ringverschiebung zum Siebenring unter Bildung eines Tropinderivates statt.

Das Cyclooctatriën C_8H_{10} — ein wasserklares Öl vom Siedepunkt 36—40° (unter 13 mm Druck) und einem an Tropiliden erinnernden Geruch — ist gegen Permanganat stark ungesättigt, zeigt sich aber im Gegensatz zum Cyclooctadiën durchaus beständig, insbesondere bei Abschlufs von Luft. Seiner obigen Darstellungsweise nach dürfte das Cyclooctatriën drei konjugierte Doppelbindungen enthalten:



1) A. 317 S. 225.

Für diese Strukturauffassung spricht die nahe Übereinstimmung in der Entstehungsweise und in den Eigenschaften mit dem Tropiliden, für welches die analoge Konstitution sehr wahrscheinlich ist.

Die weitere Dehydrogenisation des Achtringes konnte bis jetzt noch nicht ausgeführt werden. Die Ergebnisse einiger Versuche erlauben jedoch, schon jetzt Vermutungen auszusprechen über die Möglichkeit der Bildung und über die Beständigkeit des Cyclooctatetraëns. Vor allem ist hier ein durchgreifender Bromierungsversuch zu nennen.

Die unbefriedigenden Resultate, welche das Dibromid und Monobromderivat des Cyclooctadiëns bei der Bromwasserstoffabspaltung mit Chinolin gezeitigt hatten, liefsen die Frage offen, ob es bei Anwendung eines Überschusses von Brom auf das Octadiën möglich sei, einen wasserstoffärmeren Kohlenwasserstoff zu erhalten.

Durch Addition von vier Brom an das Cyclooctadiën erhielt ich nun ein Bromid, das — trotz der eintretenden Bromwasserstoffentwicklung — zum gröfsten Teil aus Tetrabromid bestehen mufste. Es sind also durch Einwirkung von Chinolin auf dieses Additionsprodukt jedenfalls die Bedingungen für die Entstehung des Cyclooctatetraëns gegeben, falls dasselbe irgendwie Neigung zeigt, sich zu bilden.

Trotz diesem energischen Eingreifen des Broms war nun das Ergebnis der Dehydrogenisation ein ganz unerwartetes: der entstehende Kohlenwasserstoff besafs nahezu dieselbe Zusammensetzung eines Gemisches von Octadiën und -triën, wie es auch aus dem Dibromid entsteht.

In diesem trägen Verhalten gegen die oxydierende Wirkung des Broms stehen die hydrierten Derivate des Cyclooctatetraëns in schroffem Gegensatz zu den Hydrobenzolen. Besonders bei den Carbonsäuren der Hydrobenzole und ihrer Homologen tritt in auffälliger Weise die Tendenz hervor, in das aromatische Benzolsystem überzugehen.

So haben beispielsweise A. Einhorn und R. Willstätter[1]) in der Einwirkung der berechneten Menge Brom bei höherer Temperatur eine Methode gefunden, um tetrahydrierte und sogar perhydrierte Säuren, eine Hexahydrotoluylsäure und eine Hexahydroterephtalsäure, unter Abspaltung von Bromwasserstoff direkt in die aromatischen Carbonsäuren, Toluylsäure bzw. Terephtalsäure, überzuführen. Aber auch schon bei gewöhnlicher Temperatur findet eine Dehydrogenisation sehr leicht statt. Das Bromid der Tetrahydrobenzoësäure gibt

1) A. 280 (1894) S. 88—95.

in der Kälte beim Stehen mit konzentriert alkoholischem Kali[1]) 2 H-Atome ab unter Bildung einer Dihydrobenzoësäure und noch leichter vollzieht sich die Oxydation der freien Δ^2-Dihydrobenzoësäure, welche schon beim Liegen an der Luft — teilweise innerhalb 24 Stunden — in Benzoësäure übergeht[2]).

Der Widerstand, welchen die untersuchten Cyclooctene der Dehydrogenisation durch Brom entgegensetzen, berechtigt also zu der Schlufsfolgerung, dafs das System eines Kohlenstoffachtringes mit vier Doppelbindungen keine ausgesprochene Bildungsneigung besitzt, und es wird infolgedessen unwahrscheinlich, dafs demselben eine spezifisch benzolartige Natur zukommt.

---

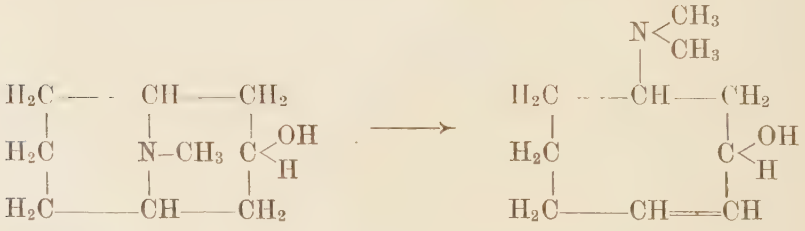
1) Aschan, B. 24 (1891) S. 2623.
2) Aschan, A. 271 (1892) S. 236.

Experimenteller Teil.

A. Über Methylgranatanin und Derivate desselben.

I. Versuche mit ψ-Methylgranatolin $C_9H_{17}NO$ [1]).

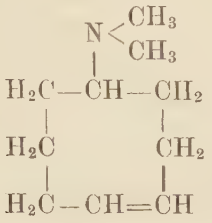
Für den Abbau des Ketons Methylgranatanin, wovon die Firma E. Merck in grofser Liberalität Herrn Professor Willstätter eine genügende Menge zur Verfügung gestellt hat, zu den Cyclooctenen sind zwei Wege möglich. Der kürzere von ihnen führt über das Alkamin ψ-Methylgranatolin, welches durch Reduktion des Ketons mit Natrium und Alkohol [2]) leicht in guter Ausbeute darstellbar ist. Durch erschöpfende Methylierung und Destillation habe ich daraus unter Sprengung der N-Brücke eine Base $C_{10}H_{19}NO$ erhalten,



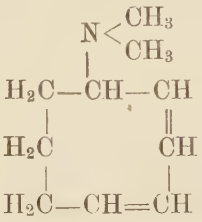
1) Über die Bezeichnung ψ-Methylgranatolin für das von Ciamician und Silber (B. 26 S. 2741) als Methylgranatolin beschriebene Alkamin siehe S. 58.

2) G. Ciamician und P. Silber, B. 26 S. 2741. Ich umging bei der Vorschrift mit Vorteil die Isolierung über das salzsaure Salz und extrahierte nach dem Abtreiben des Alkohols direkt mit Äther. Zur vollständigen Reinigung von unverändertem Keton war bei jeder Darstellung einmaliges Umkristallisieren aus Ligroin ohnehin notwendig.

welche beim Ersatz von Hydroxyl durch Wasserstoff zum sauerstofffreien [1]) Δ^4-des-Dimethylaminocycloocten



oder bei der Wasserabspaltung zu einem des-Dimethylaminocyclooctadiën



— also schon zu einfachen Achtringen — führen kann.

Ich habe deshalb die erschöpfende Methylierung des ψ-Methylgranatolins näher untersucht.

---

100 g ψ-Methylgranatolinjodmethylat wurden mit einem 33 proc. Überschufs von frisch gefälltem und gut ausgewaschenem Silberoxyd entjodet, am glattesten bei etwa 30—40°. Das vom Silberniederschlag abgesaugte und gut nachgewaschene Filtrat wurde unter vermindertem Druck stark eingeengt und hierauf aus einem knappen Fraktionierkolben im Vakuum destilliert. Die Hauptmenge ging (unter 14 mm Druck) bei gradweisem Steigen der Temperatur zwischen 115 und 145° über. Rohausbeute 48,4 g. (85,5 % d. Theorie.)

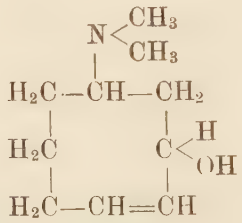
Nach kurzem Stehen schieden sich aus dem öligen Destillat Kristalle von zurückgebildetem ψ-Methylgranatolin aus. Durch öfters wiederholtes Verdünnen mit dem zwei- bis dreifachen Volumen Gasolin (Sdp. 30—50°) und je ein- bis zweitägiges Stehenlassen dieser Lösungen über Baryumoxyd im Eisschrank liefs sich — allerdings recht schwierig — die Abscheidung annähernd vervollständigen. Es

---

1) Über die Vorsilbe „des“ zur Unterscheidung der Basen mit einfachem Ringsystem von denjenigen mit N-Brücke siehe S. 24 (Anm.).

werden auf diese Weise ca. 10 g Ausgangsmaterial zurückgewonnen. Im übrigen Destillat, das sich schon bei der Destillation in zwei spezifisch verschieden schwere Schichten geteilt hatte, konnten dieselben vermittelst Pipette roh getrennt werden. Jede wurde einzeln einer Reihe systematischer Fraktionierungen unterworfen. Als schliefsliche Hauptfraktionen wurden 7,8 g eines gelbstichigen Sirups (des-ψ-Dimethylgranatolin) vom Sdp. 141—142° (uncorr.) unter 13,5 mm Druck und 3,2 g eines farblosen Öles von mittlerer Konsistenz, welches unter 16,5 mm Druck zwischen 113—115° (uncorr.) destillierte, erhalten. Die beträchtlichen Zwischenfraktionen (13,5 g) stellten unzerlegbare Gemische dar.

des-ψ-Dimethylgranatolin



ist ein Sirup vom Sdp. 141—142° (uncorr.) unter 13,5 mm Druck, der mit Alkohol, Äther, Ligroin und auch mit kaltem Wasser mischbar ist. Beim Erwärmen trübt sich die mäfsig konzentrierte wässerige Lösung milchig. Mit Wasserdampf verflüchtigt sich das Alkamin nur schwer. Eine vollständige Trennung vom regenerierten ψ-Methylgranatolin war weder durch die oben erwähnte Behandlung mit Gasolin noch durch fraktionierte Destillation durchführbar. Nach 4—6 monatlichem Stehen schieden sich aus dem sirupösen Destillat abermals Kristalle des Ausgangsmaterials aus. Deshalb wurde der Kohlenstoffgehalt stets etwas zu niedrig gefunden.

Analysen:

0,2238 g Subst. gaben 0,5790 g CO_2 und 0,2256 g H_2O
0,2525 g „ „ 0,6525 g CO_2 und 0,2543 g H_2O
0,2136 g „ „ 16,25 ccm N, t = 18°, b = 715,5 mm.

Ber. für	$C_{10}H_{19}NO$			
	Prozente	C = 71,00	H = 11,24	N = 8,28
	für $C_9H_{17}NO$	69,67	10,97	9,03
Gef.		70,56	11,20	8,26
		70,48	11,19	

Mit Platinchlorid, Goldchlorid und wässeriger Pikrinsäure entsteht kein Niederschlag.

Das Jodmethylat ist in Wasser schon in der Kälte sehr leicht löslich.

Auch das Nebenprodukt vom Sdp. 113—115° (uncorr.) unter 16,5 mm Druck, 234,5—238,5° (corr.) bei 760 mm besitzt die nach der Bildung zu erwartende empirische Formel $C_{10}H_{19}NO$. Die leichtflüssige Base ist in der Kälte mit Wasser und den übrigen organischen Solventien mischbar. Die wässerige Lösung trübt sich beim Erwärmen auch in ziemlicher Verdünnung milchig. Durch wenig Soda wird die Base ebenfalls ausgefällt. Mit Wasserdampf ist sie ziemlich leicht flüchtig, gegen Permanganat in schwefelsaurer Lösung stark unbeständig.

Analysen:

0,2381 g Subst. gaben 0,2461 g H_2O und 0,6181 g CO_2
0,2219 g „ „ 16,8 ccm N, t = 17,5°, b = 720 mm.

Ber. für $C_{10}H_{19}NO$

	Prozente C = 71,00	H = 11,24	N = 8,28
Gef.	70,80	11,48	8,30

Mit Platinchlorid entsteht keine, mit Goldchlorid eine ölförmige Fällung. Das Pikrat scheidet sich aus wässeriger Lösung zuerst in dunkelgelben Öltropfen aus, nach einigem Stehen kristallisierend. Mit Jodmethyl entsteht ein weifser Niederschlag.

Ihrer Leichtflüssigkeit und -flüchtigkeit und des niederen Siedepunktes wegen scheint es nicht glaubhaft, dafs diese Base in ihrer Konstitution dem isomeren, um 20° höher siedenden des-ψ-Dimethylgranatolin nahesteht.

Die Base enthält jedoch eine Hydroxylgruppe, wie durch Benzoylierung festgestellt wurde.

Benzoylverbindung: $C_{17}H_{23}NO_2$.

0,8 g Base wurden mit der berechneten Menge (0,8 g) Benzoylchlorid trocken verrieben.[1]) Es findet hierbei zum Teil nur Wasserabspaltung statt; das mit Wasser zur Trennung von unveränderter Base gewaschene Reaktionsprodukt riecht deutlich nach ungesättigter Base, die sich auch durch ihre Leichtflüchtigkeit mit Wasserdampf nachweisen läfst.

1) Vgl. S. 60.

Das Platinsalz $(C_{17}H_{23}O_2N.HCl)_2PtCl_4$ der Benzoylverbindung fällt als flockiger, eigelber Niederschlag aus, der unter Vergrößerung deutlich kristallinisch ist. In kaltem Wasser schwer, in heifsem ziemlich leicht löslich. Smp. 195° (Zers.).

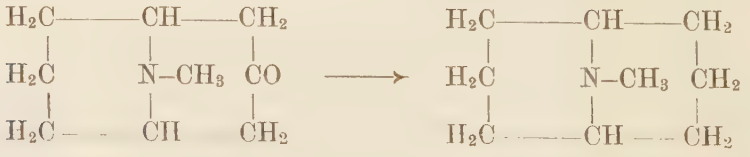
Analyse:
0,0231 g Subst. gaben 0,0047 g Pt
Ber. für $(C_{17}H_{23}O_2N.HCl)_2\,PtCl_4$
Prozente Pt = 20,39
Gef. 20,35.
Zur weiteren Konstitutionsaufklärung reichte das Material nicht.

Wie aus dem verschiedenartigen Verlauf der erschöpfenden Methylierung und den Schwierigkeiten einer Reinigung des erwünschten Produktes ersichtlich, ist dieser Weg zur Darstellung von Cyclooctenen nicht lukrativ und wurde deshalb der Plan, im des-Dimethylgranatolin Hydroxyl durch Wasserstoff zu ersetzen, aufgegeben.

Beim Behandeln des Alkamins mit wasserentziehenden Mitteln läfst sich daraus das des-Dimethylgranatenin $C_{10}H_{17}N$ nur in sehr schlechter Ausbeute und stark verunreinigt gewinnen. Die von A. Ladenburg beim Tropin mit Erfolg angewandte H_2O-Abspaltung mittelst konzentrierter H_2SO_4 und Eisessig[1]) ergibt im vorliegenden Fall unter verschiedenen Bedingungen neben N-freien Produkten und Dimethylamin ein Gemisch von des-Dimethyl- und Methylgranatenin.

II. Versuche, das Pseudopelletierin zu Methylgranatanin zu reduzieren.

Die zweite Abbaumethode zu den Kohlenwasserstoffen mit Achtring führt vom Methylgranatonin zunächst zum sauerstofffreien Methylgranatanin,



welches in der Literatur schon eingehend untersucht worden ist.

---

1) A. 217 S. 117.

Direkte Reduktion.

Auch für die Reduktion des Pseudopelletierins zum Methylgranatanin sind schon verschiedene Verfahren bekannt. A. Piccinini reduziert[1]) das Keton in 30proz. schwefelsaurer Lösung mit der $2^1/_2$fachen Gewichtsmenge Zinkstaub bei einer 60° nicht übersteigenden Temperatur innerhalb einer Stunde mit guter Ausbeute zum sauerstofffreien Amin. Es gelang mir jedoch nach dieser Vorschrift nicht, eine Reduktion durchzuführen.

Ich liefs auf 2 g Keton in 5 g Schwefelsäure (1 Vol.: 1 Vol. H_2O) bei denselben Temperaturbedingungen 5 g (ca. 66 %) Zinkstaub während einer Stunde einwirken. Nach dem Verdünnen mit 2 Volum. Wasser wurde ein kristallinisches Produkt (1,3 g) isoliert, welches ammoniakalische Silberlösung stark reduzierte — eine spezifische Reaktion des Ketons zum Unterschied von Methylgranatanin.

Dieselben 1,3 g wurden unter den gleichen Bedingungen während 14 h einer zweiten Reduktion unterworfen. Die isolierten 1,05 g Reaktionsprodukt schieden jedoch ebenfalls Silber ab.

Unter verschärften Bedingungen versagte die Methode ebenfalls:

1 g Keton wurde in 10 g Schwefelsäure (2 Vol.: 1 Vol. H_2O) gelöst, unter kräftigem Rühren mit 2,5 g (88 %) Zinkstaub versetzt und über Nacht sich selbst überlassen. Hierauf wurde eine Stunde auf dem Wasserbad erhitzt. Das isolierte Produkt (0,55 g) reduzierte Silberoxyd stark und wurde zur bessern Charakterisierung in die Dibenzalverbindung[2]) des Ketons (1,08 g) übergeführt.

Sodann wurde 1 g Keton in 15 g 87proz. Schwefelsäure (Sdp. 220°) gelöst und bei Siedehitze mit 4,5 g Zinkstaub versetzt. Das ungereinigte Reaktionsprodukt gab ein Dibenzalderivat vom Smp. 189° (roh). (Das umkristallisierte Dibenzalpseudopelletierin schmilzt bei 195—196°.)

Den beschriebenen Versuchen zufolge mufs also die Angabe von Piccinini auf Irrtum beruhen.

Eine andere Reduktionsmethode haben schon früher G. Ciamician und P. Silber beschrieben[3]), indem sie das aus dem Keton leicht erhaltbare Alkamin ψ-Methylgranatolin im Einschmelzrohr in Mengen von 2 bis 3 g mit rotem Phosphor und Jodwasserstoffsäure auf 204° erhitzten. Diese für meine Versuche gar zu umständliche

1) Gazz. chim. ital. 1902 I, S. 265.
2) Gazz. chim. ital. 1899 I, S. 408.
3) B. 26 S. 2750.

Vorschrift habe ich vergebens dahin abzuändern versucht, dafs die Reduktion unter gewöhnlichem Druck gelinge.

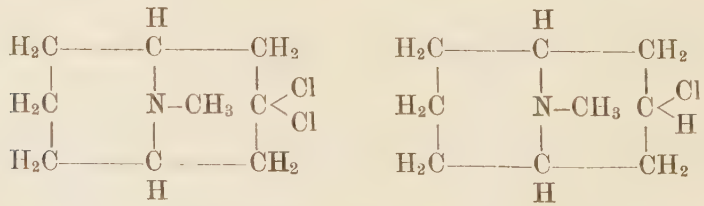
Es wurden nebeneinander 2 g Keton und 2 g Alkamin während 8^h am Rückflufskühler mit dem dreifachen Gewicht Phosphor und dem etwa 15 fachen von Jodwasserstoffsäure (spez. Gewicht 1,7 g) gekocht. Der Phosphor blieb zum gröfsten Teil ungelöst. Nach der Isolierung erwies sich das Keton als unverändert, das Alkamin war in ein stark ungesättigtes Öl, offenbar Methylgranatanin $C_{19}H_{15}N$, übergegangen.

Ein analoger Versuch bei Gegenwart von freiem Jod verlief ebenfalls negativ: 2 g Keton wurden in denselben Mengenverhältnissen wie oben mit Jodwasserstoffsäure (spez. Gewicht 2 g) und rotem Phosphor erhitzt, und in die siedende Lösung 4 g Jod portionenweise eingetragen. Nach dreistündigem Sieden wurde 1 g zum Teil unverändertes, zum Teil ungesättigtes Produkt isoliert.

Ebenso erfolglos waren schliefslich Reduktionsversuche mit Zinkstaub und Jodwasserstoffsäure im Überschufs, eine Methode, die nach den Angaben von R. Willstätter und F. Iglauer[1]) für die Reduktion von Tropinon zu Tropan sehr geeignet ist. Sowohl beim allmählichen Zusetzen von Zinkstaub (4 g) zur Lösung von 2 g Keton in 35 g Jodwasserstoffsäure bei 50° und nachherigem Erhitzen im Wasserbad, bis das Zink gröfstenteils gelöst war, als auch nach etwa 14 stündiger Einwirkung des Zinks bei ungefähr 10° und nachherigem Erwärmen bis zur Auflösung wurde das Keton unverändert wieder gewonnen.

(3-)Chlortropan $C_8H_{14}NCl$ und Methyl-(3-)chlorgranatanin, $C_9H_{16}NCl$.

Als indirekter Weg zum Methylgranatanin wurde die Darstellung der (3-)Dichlor- resp. Monochlorverbindungen



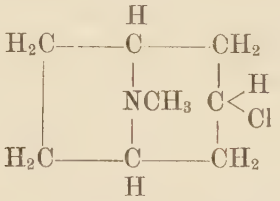
versucht und die Reduktion derselben zum sauerstofffreien Amin. Für die Vorversuche wandte ich zur Schonung meines Materials das Tropin

1) B. 33 S. 1175.

an. Als für die Chlorierung desselben am geeignetsten erwiesen sich folgende Bedingungen:

10 g Tropin werden in mindestens 25 g Phosphoroxychlorid unter Kühlung eingetragen und durch langsames Erwärmen darin aufgelöst. Die erkaltete, rotbraune Lösung wird mit der berechneten Menge (15,6 g) gepulvertem Phosphorpentachlorid versetzt und hierauf auf 80—100° erwärmt, wobei die Reaktion ruhig vor sich geht. Die überschüssigen Phosphorchloride werden sodann mit Eiswasser vorsichtig zerstört, die Lösung schwach alkalisch gemacht und ausgeäthert. Ausbeute etwa 55 % der Theorie.

(3-)Chlortropan.



Das stark lichtbrechende, ziemlich leichtflüfsige Öl besitzt in reinem Zustand einen nur schwachen, unangenehmen Geruch. Unter 21 mm Druck siedet es bei 105—105,5° (corr.). Mit Alkohol ist es mischbar, in kaltem Wasser ist es sehr schwer löslich, die Lösung trübt sich beim Erwärmen. Mit Wasserdampf verflüchtigt sich die Base leicht.

Analyse:

0,3038 g Subst. gaben 0,2756 g AgCl (nach Carius).

Ber. für $C_8H_{14}NCl$

Prozente: Cl = 22,33

Gef. 22,43

Mit Pikrinsäure entsteht ein flockiger, in kaltem Wasser schwer, in heifsem leicht löslicher Niederschlag.

Das Jodmethylat $C_9H_{17}NClJ$ ist in kaltem Wasser sehr leicht, in heifsem spielend löslich. Gegen Natriumamalgam ist es beständig zum Unterschied von seinem Stellungsisomeren. Die Zersetzung beginnt bei 225° und ist bei 300° vollständig.

Analyse:

0,2190 g Subst. gaben 0,2750 g AgCl + AgJ (nach Carius)

Ber. für $C_9H_{17}NClJ$

Prozente: Cl + J = 53,90

Gef. 53,91

Die Chlorierung des Tropins gelingt in besserer Ausbeute, wenn dasselbe als Chlormethylat chloriert wird.

Das Tropin wird in sein Jodmethylat, dieses durch einen 33proz. Überschufs von Chlorsilber in Chlormethylat übergeführt und als solches unter den obigen Bedingungen mit Phosphorpentachlorid versetzt. Nach dem Hinzufügen der berechneten Menge Kaliumjodid ist das entstandene Chlortropanjodmethylat durch fraktionierte Kristallisation oder durch Eindampfen zur Trockene und Extraktion mit absolutem Alkohol leicht zu isolieren. Die Rohausbeute betrug 85 % der Theorie.

Analyse:

0,1781 g Subst. gaben 0,2231 g AgCl + AgJ (nach Carius).

Ber. für $C_9H_{17}NClJ$

Prozente: Cl + J = 53,89

Gef. 53,78

Die Reduktionsversuche mit dem Chlortropan verliefen negativ.

Die durch Einwirkung von Zinkstaub und Eisessig (5 faches resp. 3 faches der Theorie) auf 1,6 g Chlortropan nach 14 stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur und 5 stündigem Erwärmen auf dem Wasserbad erhaltenen 1,3 g Reaktionsprodukt waren ungesättigt und chlorhaltig.

Ebenso verlief die langsame Einwirkung (Eiskühlung) der 5 fachen Menge Natriumamalgam in schwach essigsaurer Lösung.

Ein Versuch mit Zink und Jodwasserstoffsäure (sp. Gew. 1,7; 5 faches der Theorie) führte desgleichen zu chlorhaltigem und ungesättigtem Produkt.

Es war nicht ausgeschlossen, dafs der Ersatz von Halogen durch Wasserstoff in der Pseudopelletierinreihe leichter und glatter vonstatten gehe. Daher versuchte ich zunächst die Chlorierung des Pseudopelletierins selbst.

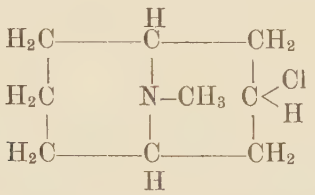
In drei Versuchen wurden 1,5 g Keton, im doppelten Gewicht Phosphoroxychlorid gelöst, mit der molekularen Menge Phosphorpentachlorid versetzt. Wurde bei diesen Versuchen die Temperatur auf 110—115° gesteigert — vorher fand keine sichtbare Einwirkung statt —, so hinterblieben bei der Isolierung nur wenige, spurenweise chlorhaltige Tropfen, bei niedrigerer Temperatur wurde das unveränderte Ausgangsmaterial wiedergewonnen.

Besser gelingt die Chlorierung des ψ-Methylgranatolins: 10 g Alkamin werden in eine Lösung von 13,3 g Phosphorpentachlorid in

30 g Phosphoroxychlorid bei 90° grammweise eingetragen und eine halbe Stunde auf 100° erwärmt. Rohausbeute 5,5 g (49,1 % d. Theorie).

Bei der Fraktionierung im Vakuum geht ein unter gewöhnlichem Druck bei 182—183° siedender Vorlauf (2,1 g) über, der durch seinen Siedepunkt, seine Unbeständigkeit gegen Permanganat und sein Golddoppelsalz vom Smp. 218° als Methylgranatanin $C_9H_{15}N$ [1]) charakterisiert werden konnte.

Das Methyl-(3-)chlorgranatanin



destilliert unter 18 mm Druck bei 117—118° (corr.) und bildet, aus Gasolin (Sdp. 30—50°) umkristallisiert, lange, weifse Nadeln [2]) vom Siedepunkt 56°, welche einen narkotischen kampherähnlichen Geruch besitzen. In Wasser ist es sehr schwer löslich.

Analyse:

0,1543 g Subst. gaben 0,1253 g AgCl (nach Carius).

Ber. für $C_9H_{16}NCl$

Prozente: Cl = 20,46

Gef. 20,08

III. Elektrolytische Darstellung von Methylgranatanin. Untersuchung einiger Nebenprodukte.

Piccinini beschreibt in der Gazz. chim. ital.[3]) ein elektrolytisches Reduktionsverfahren des Pseudopelletierins zum Methylgranatanin.

Seine Vorschrift lautet:

„Eine Lösung von 10 g Pseudopelletierin in einem vorher gekühlten Gemisch von 90 g konzentrierter H_2SO_4 und 30 g H_2O wird

1) Ciamician u. Silber, B. 26 S. 2745.

2) Wovon nur 0,2 g erhalten wurden, da sich der Kolbeninhalt plötzlich zersetzte, als das erstarrende Destillat das Ableitungsrohr verstopfte.

3) 1902 I S. 263.

in der porösen Zelle eines Elektrolyten, dessen Anodenflüssigkeit aus einem Gemisch von 100 g konz. H_2SO_4 und 50 g H_2O besteht, etwa zwei Stunden mit einem Strom von fünf Ampère bei einer Temperatur der Kathodenflüssigkeit von 34—36° (Elektroden aus reinem Blei) mit einer Spannung bis zu fünf Volt elektrolysiert. Die Oberfläche der negativen Elektrode soll etwa 1 qdm betragen. Der innere Apparat taucht in eine kaltes Wasser enthaltende Schale, wodurch erreicht wird, dafs die Temperatur der Kathodenflüssigkeit bei 34—36° bleibt."

Herr Prof. Dr. J. Tafel in Würzburg hatte auf Ersuchen von Herrn Prof. Willstätter die Güte, die Anwendung seiner Methode für die Reduktion von Pseudopelletierin ausarbeiten zu lassen und folgende Angaben mitzuteilen:

„10 g Pseudopelletierin werden mit 50% H_2SO_4 zu 100 ccm gelöst. Die Kathode soll höchstens 50 qcm pro 100 ccm betragen. Stromkonzentration: 12 Ampère pro 100 ccm. — Wasserkühlung. — Dauer der Operation: $1^1/_2$ Stunden."

Je 370 und 500 g Pseudopelletierin wurden auf diese Weise in den Werkstätten der chemischen Fabrik E. Merck, der für ihre wertvolle Unterstützung bestens gedankt sei, reduziert. Die Isolierung und Trennung der basischen Reduktionsprodukte aus der schwefelsauren Lösung habe ich auf zwei von einander etwas abweichenden Wegen ausgeführt.

Als der bei weitem praktischere und einfachere sei der zweite, die Trennung mittelst Wasserdampf, vorangestellt.

a) Die schwefelsaure Lösung wird in Portionen von etwa 1200 g in 5-Liter-Schnürkolben mit höchst konzentrierter Natronlauge vorsichtig neutralisiert und das Basengemisch mit wenig mehr als der berechneten Menge Alkali in Freiheit gesetzt.

Leitet man hierauf einen kräftigen Wasserdampfstrom durch diese Lösung, so destilliert innerhalb einer halben Stunde der gröfste Teil des Methylgranatanins über.

Der Dampfstrom wird abgestellt, sobald eine Probe des Destillates auch beim Erwärmen klar bleibt. Die in H_2O ziemlich schwer lösliche Base schwimmt als farbloses Öl, z. T. sogar kristallinisch auf dem Wasserdestillat und wird — nachdem dasselbe schwach alkalisch gemacht worden — in Äther aufgenommen. Der in der wässerigen Schicht zurückbleibende geringere Teil wird nach der Neutralisation mit Salzsäure konzentriert und mit dem Destillationsrückstand vereinigt.

Die nach 14stündigem Trocknen über Stangenkali vom Äther befreite Base destillierte bei 725 mm Druck (Therm. im Dampf b. 2°, Badtemperatur 230—240°) bis auf einen geringen Kolbenrückstand (ca. 8 g) fast vollständig zwischen 189° und 192° (corr. Siedep. 196—199°).

Eine Destillation unter vermindertem Druck ist wegen der Leichtflüchtigkeit der Base mit grofsen Verlusten verbunden, indem sich der ganze Fraktionierapparat nach kurzer Zeit mit beträchtlichen Mengen der destillierenden Base beschlägt. Unter 17 mm Druck (Th. i. D. b. 2°) siedet das Methylgranatanin bei 83°. Bei der Destillation wurden aufgefangen:

302 g bei 189—192°
10 g „ 192—195,5°.

Aus 500 g Pseudopelletierin wurden also 312 g fast völlig reines Methylgranatanin direkt erhalten (= 68,7 % der theoretischen Ausbeute an Methylgranatanin allein). Der Vorteil dieser Methode beruht hauptsächlich auf der quantitativen Abtrennung der beigemengten zwei Methylgranatoline, welche viel schwerer flüchtig und in den Rückständen der Wasserdampfdestillation enthalten sind.

Diese wurden in grofsen Kolben mit Ätznatron gesättigt und nach dem Prinzip des Gegenstroms ausgeäthert.

Der bräunlich gefärbte Extrakt schied bei mäfsiger Konzentration eine geringe Menge (5,5 g) filziger, feiner prismatischer Kriställchen aus.[1]) Der spezifisch leichte, in Wasser kaum, in Säuren glatt lösliche, gegen Permanganat beständige Körper liefs sich durch fraktionierte Kristallisation aus absolutem Alkohol in das von Piccinini beschriebene Pinakon $C_{18}H_{32}O_2N_2$[2]) von Smp. 251—52° (Litt. 248°) und einen zweiten, nicht weiter untersuchten Körper vom Smp. 212° trennen. Vielleicht ist der letztere ein Stereoisomeres. Der eingedunstete Extrakt betrug etwa 50 g.

b) Bei der ersten von mir angewandten Isolierungsmethode wurde die schwefelsaure Lösung in grofsen Kolben mit Alkali gesättigt und ohne weiteres erschöpfend ausgeäthert.

Wie die erste Destillation ergab, war das Produkt keineswegs einheitlich. Ich erhielt folgende Fraktionen:

---

1) Auch im H_2O-Dampfdest. wurden des öfteren gegen Ende einzelne dieser Kristalle bemerkt.

2) Gazz. chim. ital. 31 I, 561.

I.	Fraktion	0—191°	1 g
II.	„	191—212°	150 g
III.	„	212—242°	29 g
IV.	„	242—247°	42,5 g
V.	„	247—250°	34 g
VI.	„	250—260°	16 g

Aus 370 g Pseudopelletierin konnten also auf diese Weise 272,5 g Reduktionsprodukte isoliert werden. (Theorie = 337 g reines Methylgranatanin.)

Durch eine Reihe von Fraktionierungen liefsen sich die Hauptdestillate (II, IV und V) anreichern, wobei die in der Literatur angegebenen Siedepunkte des Methylgranatanins (192—195°), des Pseudopelletierins (246°) und des ψ-Methylgranatolins (251°) als Anhaltspunkte dienten.

Die Mengenverhältnisse waren schliefslich folgende:

I.	Siedepunkt	186—193° (197°)	140 g	= (41,5 % der Theorie für
II.	„	242—246°	80 g	Methylgranatanin)
III.	„	246,5—260°	25 g.	

Die Fraktion vom Sdp. 186—193° wurde durch ein nach den Angaben von G. Ciamician und P. Silber[1]) (Erhitzen von Methylgranatolin mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor im Einschmelzrohr auf 240°) dargestelltes Vergleichspräparat als Methylgranatanin identifiziert, obwohl meine Beobachtungen in einigen Daten von den Literaturangaben etwas abwichen. Die auf S. 57 angegebene kurze Übersicht möge dies erläutern.

Einem Verfahren von E. Schering[2]) zufolge führt die elektrolytische Reduktion von Tropinon in alkalischer Lösung ausschliefslich zum labilen Alkamin Tropin, unvermischt mit seinem Stereoisomeren; wie jedoch E. Merck in einer späteren Patentschrift[3]) dargelegt hat, beruht diese Angabe auf Irrtum, es entstehen vielmehr in saurer, neutraler und alkalischer Lösung stets beide Alkamine nebeneinander, das Tropin in etwa 50 % Ausbeute in schwefelsaurer Lösung. Da in vorliegendem Fall die Versuchsbedingungen sehr ähnliche sind, lag der Gedanke nahe, in einer der gröfseren Nebenfraktionen sowohl das schon bekannte und von G. Ciamician und P. Silber als Methylgranatolin bezeichnete Alkamin[4]) wie ein neues Stereoisomeres

1) B. 26 S. 2750.
2) D.R.P. Nr. 96362.
3) D.R.P. Nr. 115517.
4) M. 7 B. 26 S. 2745.

	Elektrolytisch gewonnenes Methylgranatanin	Nach Ciamician und Silber gewonnenes Methylgranatanin
Siedepunkt*)	192—195° (Bar. unbekannt)	192—193° (Bar. 763 mm)
	196—199° (corr.)	*188—190° (Bar. 717 mm;*
	78,5° [78,5°] (Druck=15 mm; Quecks. i. D.)	*Th. i. D. b. 60°)*
Schmelzpkt. .	—	49—50°
	zwischen 55 und 58°	*48—50°*
		Mischprobe 52—53°
Geruch	—	scharf und an Coniin erinnernd
	scharf und an Coniin erinnernd	*ebenso*
Löslichkeit .	—	in H_2O lsl., leicht lsl. in Äther, Alkohol, Ligroin und Benzol
	löst H_2O auf, fällt beim Zugeben von mehr H_2O ölig aus, in viel H_2O in der Kälte lsl., beim Erwärmen milchige Trübung. Spielend lsl. in Äther, Ligroin, Alkohol, Benzol	*ebenso*
Chloroaurat .	hellgelbe Nadeln, federförmig verwachsen Smp. 243—44°	kristallisiert aus H_2O in Gestalt federförmiger, hellgelber, bei 229° schm. Nadeln
	stark spiegelnde, flache, hellgelbe Nadeln Smp. 219—221°	*ebenso Smp. 219—220°*
Chloroplatinat	—	—
	fällt aus konz. schwach saurer Lsg. beim Reiben sofort aus; aus H_2O kristallisiert es in kurzen, derben, orangeroten Prismen; Zers. 220—221°[1])	*ebenso*
Pikrat	in alkoholischer Lsg. glänzende, goldene Nadeln, bei 270° dunkel werdend und bei ca. 300° zu glasiger Masse schmelzend	—
	in wässeriger Lsg. zitronengelbe, lange Prismen mit domatischen Endflächen; 265 bis 270° Dunkelfärbung; Zers. 285°	*ebenso*
Jodmethylat .	aus H_2O umkristallisierbar, bei 330° noch nicht schmelzend	—
	in kaltem H_2O s. schw. lsl., in siedendem in 21—27 Gewichtsteilen in Chloroform unlsl.; Smp. über 300°	*in H_2O sehr schwer lsl., in Chloroform unlsl., Smp. über 300°*

*) Anmerkung: Die Angaben in gewöhnlicher Schrift beziehen sich auf die Literatur (A. Piccinini, Gaz. chim. ital. 1902 I S. 263 für die elektrolytisch gewonnene Base; G. Ciamician und P. Silber, B. 26 S. 2750 für die Darstellung durch Reduktion mit HJ und Phosphor), die in kursiver Schrift auf die eigenen Beobachtungen.

1) Analyse des Chloroplatinats: 0,1208 g Subst. gaben 0,0343 g Pt.
Ber. für $C_9H_{17}N.HCl|_2PtCl_4$: Prozente: Pt = 28,34 Gef.: Pt = 28,39.

zu suchen. In der Tat ist es mir geglückt, beide Alkamine aus der zwischen 242—246° destillierenden Fraktion zu isolieren.

In seinem Verhalten zeigt — wie aus den folgenden Beobachtungen hervorgeht — das neue Alkamin eine weit gröfsere Ähnlichkeit mit dem Tropin als das bisher allein bekannte, welches dem Tropin nahe steht.

Es ist also das von G. Ciamician und P. Silber beschriebene Alkamin der Analogie halber als ψ-Methylgranatolin zu bezeichnen und das neue als Methylgranatolin.

Ich möchte aber hier gleich vorausschicken, dafs ich leider dieses äufserst labile Alkamin wegen der grofsen Mischbarkeit und der nahen Übereinstimmung der physikalischen wie analytischen Eigenschaften beider nicht in unzweifelhafter Einheitlichkeit d. h. ohne geringe Beimengung des bekannten Isomeren erhalten konnte.

Ein interessanter Analogiefall ist übrigens auf einem naheliegenden Gebiet beobachtet und ein Gemisch zweier Stereoisomerer sogar als einheitlicher Körper in der Literatur beschrieben worden.

E. Fischer hat in seinen Arbeiten über Triacetonamin und Homologe[1]) durch Reduktion von Vinyldiacetonamin ein Alkamin vom Smp. 123° erhalten.

Auf Grund der Analysen, des konstanten Schmelzpunktes sowie auch der originellen Kristallform hielt er das Produkt für einheitlich und hat es auch als solches beschrieben. Erst C. Harries ist es gelegentlich seiner Untersuchungen in der Piperidinreihe[2]) gelungen, dieses Alkamin in zwei Isomere zu zerlegen. Auf anderem Wege zum Körper von Fischer gelangt, beobachtete er einen um 20° höheren Schmelzpunkt. Nachdem er sein Präparat durch Fraktionierung aus Alkohol in zwei Kristallisationen vom Smp. 120—121° und 160—161° geschieden hatte, versuchte Harries, angeregt durch die gleichzeitig bekannt gewordene Umlagerung von Tropin in Pseudotropin[3]), eine solche beim Alkamin vom Smp. 120—121° durchzuführen.

Bei dieser Reaktion entstand jedoch ein neues, vollkommen stabiles Alkamin vom Smp. 137—138°. Dieses unerwartete Resultat veranlafste Harries zu einer genauen Untersuchung der Kristallisation

1) B. 17 S. 1794.
2) A. 294 S. 336.
3) R. Willstätter, B. 29 S. 944.

vom Smp. 120—121°, was zu der Entdeckung führte, dafs dieser scheinbar einheitliche Körper ein Gemisch der zwei Alkamine vom Smp. 137—138° und 160—161° darstelle.

Eine ähnliche Mischbarkeit scheint bei den Methylgranatolinen vorzuliegen. So erhielt ich beispielsweise durch mehrfaches Fraktionieren und Umkrystallisieren aus Petroläther des zwischen 242 und 246° siedenden Destillates eine Kristallisation (8,3 g) einheitlicher, stark hygroskopischer Prismen vom konstanten Siedepunkt 136° unter 15 mm Druck (Quecks. i. D.) und dem scharfen Schmelzpunkt 74°, deren Analyse begreiflicherweise zur erwarteten Formel $C_9H_{17}NO$ führte.

Analyse:
0,1615 g Subst. gaben 0,4133 g CO_2 und 0,1638 g H_2O.

Ber. für $C_9H_{17}NO$				
	Prozente:	C = 69,67	H = 10,97	
Gef.		69,80		11,27

Erst durch Benzoylierung liefs sich die Substanz als ein Gemisch von viel altem und weniger neuem Alkamin erkennen.

Das isomere Methylgranatolin $C_9H_{17}NO$ bleibt bei obiger Behandlung gröfstenteils in Lösung und ist aus dieser durch Fraktionierung erhaltbar.

Als konstante Siedepunkte wurden beobachtet:

132° bei 12 mm Druck (Th. i. D. b. 15°).
137° bei 14,5 mm Druck (Th. i. D. b. 15°).
139—140° bei 16 mm Druck (Th. i. D. b. 20°).

Der Schmelzpunkt variierte je nach dem Präparat zwischen 65 und 76°, ein über die salzsaure Benzoylverbindung gereinigtes hatte den Smp. 69—70°.

Das Alkamin ist stark hygroskopisch und in Wasser und den üblichen organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich. Von seinem Stereoisomeren unterscheidet es sich dabei durch die gröfsere Löslichkeit in Gasolin.

Auf die Analyse wurde infolge der nicht einwandfreien Einheitlichkeit verzichtet. Dagegen analysierte ich einige seiner Derivate:

Das Chloroaurat $C_9H_{18}NO.AuCl_4$ ist in kaltem Wasser ziemlich leicht, in heifsem sehr leicht löslich und kristallisiert daraus in büschelig verwachsenen, lanzettenförmigen Prismen vom Smp. 210 bis 211°, während das Golddoppelsalz des isomeren ψ-Methylgranatolins lange Nadeln vom Smp. 219° darstellt.

Analyse:
0,0878 g Subst. gaben 0,0349 g Au.

Ber. für $C_9H_{18}NOAuCl_4$
Prozente: Au = 39,80
Gef. 39,75

Benzoylmethylgranatolin. $C_9H_{16}NO.OC_7H_5$.

Die Benzoylierung gelingt leicht, wenn das Alkamin (5 g) mit der berechneten Menge Benzoylchlorid trocken verrieben wird.[1])

Nach etwa einstündigem Erhitzen im siedenden Wasserbad wird das Gemisch in Wasser gelöst, die Benzoylbase durch Alkali in Freiheit gesetzt und in Äther aufgenommen. Zur Trennung von unangegriffenem Alkamin mufs der Ätherextrakt so oft mit Wasser geschüttelt werden, bis die alkalische Reaktion des Waschwassers verschwindet. Diese Vorschrift ist auch beim ψ-Methylgranatolin derjenigen von Ciamician und Silber[2]) in qualitativer und quantitativer Beziehung vorzuziehen. Bei einmaliger Einwirkung von Benzoylchlorid auf 5 g Alkamin erhielt ich durchschnittlich 5,5 g Benzoylverbindung (entsprechend 71 % der Theorie).

Beim Abdampfen des Äthers hinterbleibt die freie Benzoylbase als braungefärbter, alkalisch reagierender Sirup. In absolut alkoholischer Lauge bleibt das salzsaure Salz gelöst — zum Unterschied von der salzsauren Benzoylverbindung des isomeren Alkamins — und wird daraus durch viel überschüssigen Äther als zuerst flockiger, zu warzenförmig verwachsenen Nadeln sich setzender Niederschlag gefällt.

Das rein weifse Produkt hatte den unscharfen Smp. 178—180°, nach der Fraktionierung aus wenig Alkohol und Ausfällen mit Äther liefs sich der Schmelzpunkt im Durchschnitt bei 182° beobachten, oft lag er ganz unscharf zwischen 180 und 200°, anscheinend infolge einer nicht zu entfernenden Beimengung von bei 234° schmelzendem, salzsaurem Benzoyl-ψ-methylgranatolin.

Analyse:
0,1722 g Subst. gaben 0,0829 g AgCl

Ber. für $C_9H_{16}NO.C_7H_5O.HCl$
Prozente: Cl = 12,01
Gef. 11,90

---

1) R. Willstätter und E. Fourneau, Arch. f. Pharm. B. 240 S. 343.
2) B. 26 S. 2743.

Das Salz löst sich schon in kaltem Wasser sehr leicht. Ebenso ist das Nitrat und das Bromid in Wasser sehr leicht löslich, während das salzsaure Salz der isomeren Benzoylverbindung mit KNO_3 und KBr in konzentrierter Lösung — allerdings leicht lösliche — Fällungen gibt.

Das jodwasserstoffsaure Salz fällt ölförmig, beim Reiben in langen Nadeln kristallisierend, aus. Smp. 176°.

Durch 4- bis 5stündiges Kochen mit vier Gewichtsteilen konzentrierter Salzsäure nach den Angaben von Liebermann[1]) wird das Alkamin aus seiner Benzoylverbindung wiedergewonnen, in sirupöser, durch etwas ungesättigte Base verunreinigter Form. Beim Trocknen des Verseifungsproduktes in ätherischer Lösung über Stangenkali, auch schon beim Sättigen der wässerigen Lösung mit Alkali scheidet sich innerhalb weniger Stunden ein leichter, weifs oder rötlich gefärbter Niederschlag aus, der stetig zunimmt. Es findet hier offenbar eine bei ähnlichen Alkaminen[2]) des öfteren beobachtete Salzbildung statt, indem die Hydroxylgruppe, ungehindert durch den basischen Aminorest, phenolartig reagiert.

Beim Erwärmen in konzentriert wässeriger Lösung zerfällt das Salz hydrolytisch, worauf das Alkamin in ziemlich reiner Form durch Äther extrahierbar wird.

Benzoyl-ψ-methylgranatolin. $C_9H_{16}NO.C_7H_5O$.

Zum Vergleich der Isomeren wurde auch die von Ciamician und Silber dargestellte, aber nur in Form des rohen Chloroplatinates mit annähernd richtigem Pt-Gehalt analysierte Benzoylverbindung[3]) näher untersucht. Die von den genannten Forschern als dicke, braune Flüssigkeit beschriebene Verbindung wird nach der Reinigung über das salzsaure Salz als wasserklarer Sirup wiedergewonnen, der nach etwa zweimonatlichem Stehen in der Kälte vollkommen kristallisiert. Die alkalisch reagierende, sehr harte weifse Masse besteht aus verästelten Kristallaggregaten vom Smp. 34°. In den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln schon in der Kälte spielend leicht, in Wasser spurenweise löslich.

---

1) B. 24 S. 2336 (1891).
2) E. Schering, D.R.P. Nr. 108223.
3) B. 26 S. 2743 (1893).

Analyse:

0,1983 g Subst. gaben 0,5382 g CO_2 und 0,1478 g H_2O.

Ber. für $C_{16}H_{21}NO_2$

Prozente: C = 74,09 H = 8,16

Gef. 74,02 8,28

Das salzsaure Salz $C_{16}H_{21}NO_2.HCl$ fällt aus absolut alkoholischer Lösung in der Kälte gröfstenteils aus in Form scharfkantiger, prachtvoller Rhomboëder, aus Alkohol umkristallisierbar, in H_2O sehr leicht löslich. Smp. 235°.

Analyse:

0,1695 g Subst. gaben 0,0816 g AgCl

Ber. für $C_9H_{16}NO.C_7H_5O.HCl$

Prozente: Cl = 12,01

Gef. 11,90

Das jodwasserstoffsaure Salz ist in kaltem Wasser schwer, in heifsem leicht löslich. 100 g Wasser lösen bei 18° C. 0,88 g des Salzes auf. Es kristallisiert daraus in scharfkantigen Säulen von triklinem Habitus. Smp. 242—243°, vorher zusammensinternd.

Durch Verseifung mit konzentrierter Salzsäure[1]) wird das ψ-Methylgranatolin vom Smp. 99—100° quantitativ zurückgewonnen.

Umlagerung von Methylgranatolin in ψ-Methylgranatolin.

0,6 g durch Verseifen der fraktionierten Benzoylverbindung dargestelltes Methylgranatolin wurden nach dem Verfahren von R. Willstätter[2]) in einer siedenden Lösung von 1,4 g Na in 14 g Amylalkohol durch $2^1/_2$ stündiges Kochen am Rückflufskühler umgelagert. Das isolierte Rohprodukt (0,2 g) schmolz bei 92—95°, beim Umkristallisieren aus Ligroin fiel es in den für das alte Alkamin sehr charakteristischen fischgratähnlichen Kristallen vom Smp. 99° aus (0,15 g).

Oxydation von Methyl- und ψ-Methylgranatolin zu Pseudopelletierin.

Die Konstitution des Methylgranatolins wurde endlich noch durch Oxydation bewiesen.

---

1) Liebermann, B. 24 S. 2336.

2) B. 29 S. 944.

Nach den von Ciamician und Silber gewählten Bedingungen[1]) wurden gleichzeitig 0,15 g altes und 0,08 g neues Alkamin (von dem für den obigen Umlagerungsversuch angewandten Präparat) mit der 10fachen Gewichtsmenge Beckmann'scher Mischung, jedoch nur eine Stunde lang auf 50—55° erwärmt. Der geringen Substanzmengen wegen wurden die ätherischen Extrakte mit der nötigen Menge Salzsäure ausgezogen und direkt auf Dibenzal-Pseudopelletierin angesetzt.

Das bekannte Alkamin ergab bei einem Versuch gar kein, bei einem zweiten nur sehr wenig (15 %) Dibenzalketon, das neue Methylgranatolin führte zu 0,08 g (44 %) der bei 194—195° schmelzenden Dibenzalverbindung.

B. Über Cyclooctene.

I. Darstellung von Cyclooctadiën C_8H_{12}.

Als Ausgangsmaterial diente durch elektrolytische Reduktion von Pseudopelletierin gewonnenes Methylgranatanin.

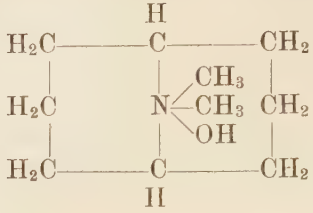
303 g Methylgranatanin wurden in ätherischer Lösung (1 : 3) mit der berechneten Menge Jodmethyl in Äther (1 : 1) portionenweise versetzt; nach eintägigem Stehen war neutrale Reaktion eingetreten, worauf 609 g Jodmethylat isoliert wurden. (Theoretische Ausbeute = 615 g.)

Der Ersatz von Jod durch Hydroxyl konnte wegen der Schwerlöslichkeit des Jodmethylats — das schon von A. Piccinini dargestellte Salz[2]) ist in 21—27 Gewichtsteilen kochendem Wasser löslich — nur bei Siedehitze vorgenommen werden. Je 70—90 g wurden in der nötigen Menge Wasser in einem geräumigen Kolben erhitzt und in die klare, kochende Lösung unter Rühren mit der Turbine frisch gefälltes und gut ausgewaschenes Silberoxyd in 33 proc. Überschufs in kleinen Portionen zugegeben.

Läfst man den Rührer noch etwa eine halbe Stunde in Tätigkeit, so ist die Jodreaktion der Lösung vollkommen verschwunden.

1) B. 29 S. 490.
2) Gazz. chim. ital. 1902 I S. 263.

Methylgranatanin methylammoniumhydroxyd.



Werden die beträchtlichen alkalischen Laugen unter vermindertem Druck stark eingeengt, so kristallisiert bei gegebener Konzentration die Ammoniumbase merkwürdigerweise aus und zwar in Form grofsflächiger, prachtvoll ausgebildeter Rechtecke und Nadeln, die bei niedriger Temperatur bald die ganze Lösung erfüllen. Sie lassen sich mit dem Spatel aus der Mutterlauge isolieren, auf Ton abpressen und zerreiben und zeigen dabei grofse Härte und Sprödigkeit. Bei geringer Temperaturerhöhung jedoch zerfliefsen sie selbst in isoliertem Zustand. In Salzsäure lösen sie sich ohne die geringste Kohlensäureentwicklung auf.

Es dürfte dies das erste, aus wässeriger Lösung auskristallisierende Ammoniumhydroxyd sein. Da auch nach mehrwöchentlichem Trocknen keine vollkommene Gewichtskonstanz erzielt werden konnte, bestimmte ich den Kristallwassergehalt eines in Fliefspapier kurz abgepreſsten Präparates auf titrimetrischem Wege und fand einen auf 16 Moleküle Wasser annähernd stimmenden Wert:

0,4165 g Substanz wurden durch 9,15 ccm $^1/_{10}$ nHCl neutralisiert.
Berechnet für $C_{10}H_{21}ON + 16$ Mol. H_2O : 9,07 ccm $^1/_{10}$ nHCl.

Die Elementaranalyse eines drei Wochen im evakuierten Exsiccator getrockneten und annähernd gewichtskonstanten Präparates deutet auf einen Gesamtgehalt von 14 Molekülen Wasser.

0,2520 g Substanz gaben im Exsiccator
0,1390 g H_2O ab (entsprechend 11,7 Molekülen H_2O).

Analyse:
0,1107 g getrocknete Subst. gaben 0,2440 g CO_2 und 0,1214 g H_2O.

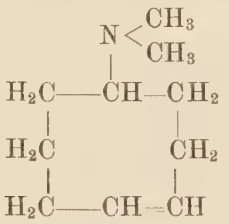
Ber. für $C_{10}H_{21}ON + 1^1/_2 H_2O$		
Prozente	C = 60,60	H = 12,12
Gef.	60,11	12,18

Gesamtgehalt an H_2O = (13,2) 14 Moleküle.

Die konzentrierten Laugen wurden in mehreren Portionen destilliert. Die Hauptmenge des gelbgefärbten, öligen Destillates liefs

sich im Scheidetrichter abheben, der Rest wurde der mit Alkali gesättigten Mutterlauge durch Äther entzogen. Aus dem erhaltenen Jodmethylat (536,5 g) berechnet sich die Ausbeute an Base zu 278,2 g (83,6 % der Theorie).

Δ^4-des-Dimethylgranatanin.



Bei der Destillation des Methylgranataninmethylammoniumhydroxyds wird — wie bei allen erschöpfenden Methylierungen nach der Methode von A. W. Hofmann[1]) — ein Teil des Ausgangsmaterials zurückgebildet, im vorliegenden Fall also Methylgranatanin. Es schien daher zweckmäfsig, zur Reindarstellung der dimethylierten Base dieselbe einer abermaligen erschöpfenden Methylierung und Destillation zu unterwerfen, wobei sie als Nebenprodukt des ersten Kohlenwasserstoffs (C_8H_{12}) in einheitlicherer Form zum Teil wiedergewonnen wird und von demselben durch verdünnte Säure leicht getrennt werden kann. Die aus der sauren Lösung isolierte Rohbase wurde einer zweimaligen Fraktionierung unterworfen. Bei der zweiten Destillation wurden folgende Siedepunkte beobachtet:

				14,5 mm Druck
(1,9 g)	84 —86,5°	(corr.)	Badt.	100—102°
(5,0 g)	86,5—88°	„	„	102—104°
(4,8 g)	88 —89,5°	„	„	104—110°
(6,0 g)	89,5—92°	„	„	110—118°
(1,0 g)	92 —94°	„	„	118—122°

Das gradweise Steigen des Siedepunktes wird durch eine kleine Beimischung von Methylgranatanin verursacht, wie eine Untersuchung des Platindoppelsalzes der Fraktion vom Sdp. 86,5—88° ergab.

1) So findet z. B. nach einer Angabe von R. Willstätter (B. 30 S. 721) bei der Destillation von Methylhydrotropidinammoniumhydroxyd als Nebenreaktion in beträchtlicher Menge Rückbildung von Methylhydrotropidin statt unter Abspaltung von Methylalkohol:

$$C_7H_{11}N(CH_3)_3OH = C_7H_{11}N(CH_3)_2 + CH_3OH.$$

Dieses zeigte sich schon dem unbewaffneten Auge als ein Gemenge nadelförmig feiner Prismen und derber vielflächiger Prismen, welche letztere im Habitus mit dem Chloroplatinat des Methylgranatanins übereinstimmten. Der Schmelzpunkt der zwei Kristallisationsformen (Nadeln Smp. 178—180°, derbe Prismen Smp. 220—222°) sowie eine Analyse der derben Prismen bestätigte dies.

Analyse:
0,0307 g Subst. gaben 0,0087 g Pt.
Ber. für $(C_9H_{17}N.HCl)_2PtCl_4$
Prozente: Pt = 28,32
Gef. 28,34

Das unter 14,5 mm Druck bei 89,5—92° (corr.) siedende des-Dimethylgranatanin ist ein farbloses, leicht bewegliches Öl, von narkotischem Geruch. Mit Wasserdampf ist es leicht flüchtig, heftig riechend, ähnlich wie Dihydrocarvylamin. In der Kälte löst die Base selbst sehr wenig Wasser auf, in der Wärme noch weniger. In Wasser löst sie sich kalt in ca. 260 Teilen, beim Anwärmen sich milchig ausscheidend. Mit Alkohol und Äther ist sie mischbar, gegen Permanganat stark ungesättigt. $D_{4^0}^{0^0} = 0{,}916$.

Analyse:
0,2047 g Subst. gaben 0,5857 g CO_2 und 0,2311 g H_2O.
0,2842 g Subs. gaben 24,2 ccm N; t = 16°; b = 722 mm.
Ber. für $C_{10}H_{19}N$
Prozente: C = 78,43 H = 12,42 N = 9,15
Gef. 78,04 12,54 9,42

Das Platinsalz $(C_{10}H_{19}N.HCl)_2PtCl_4$ fällt aus ziemlich verdünnter, schwach salzsaurer Lösung in der Kälte langsam in Blättchen von rhombischem Habitus oder in prachtvoll ausgebildeten, strahlenförmig angeordneten, feinen Nadeln aus. Beide Formen lösen sich in ziemlich viel heifsem Wasser, in kaltem sind sie schwer löslich. Sie kristallisieren daraus in breitflächigen Spiefsen, die — unter dem Mikroskop betrachtet — aus quergestellten, kurzen Prismen mit vielflächigen Zuspitzungen zusammengesetzt sind. Das Platinsalz enthält kein Kristallwasser und schmilzt bei 178—180° unter langsamer Zersetzung.

Analyse:
0,2521 g Subst. gaben 0,0692 g Pt.
Ber. für $(C_{10}H_{19}N.HCl)_2PtCl_4$
Prozente: Pt = 27,23
Gef. 27,45

Das Goldsalz fällt als gelbes Öl aus, das nach einiger Zeit harzförmig erstarrt. In heifsem Wasser scheidet sich in wenigen Augenblicken, in der Kälte nach mehreren Stunden Gold ab.

Das Pikrat ist ein dichter zitronengelber Niederschlag, in heifsem Wasser ziemlich schwer löslich, in kaltem sehr schwer. Es kristallisiert in langen, flachen Prismen mit schiefen Endflächen. Smp. 155° (Zersetzung 220—223°).

Das Jodmethylat $C_{11}H_{22}NJ$ kristallisiert aus wenig Wasser — es ist darin schon in der Kälte sehr leicht löslich — in weifsen, schiefwinkeligen, strahlenförmig verwachsenen Prismen. Es ist in ungefähr 3 Teilen kaltem und 1—$1^1/_2$ Teilen warmem Alkohol löslich und kristallisiert daraus in sehr langen Nadeln. In Chloroform löst es sich zum Unterschied von dem darin unlöslichen Methylgranatanin-jodmethylat schon in der Kälte spielend leicht. Beim Eindunsten hinterläfst die Chloroformlösung eine braune, sirupöse, nach dem Lösungsmittel riechende Masse, offenbar eine Chloroformverbindung des Jodmethylats[1]), die erst nach einigem Erwärmen auf 60—70° in trockenes Jodmethylat und Chloroform zerfällt.

Schmelzpunkt 264° unter farbloser Zersetzung.

Analyse:

0,1962 g Subst. gaben 0,1562 g AgJ.

Ber. für $C_{11}H_{22}NJ$		
	Prozente: J =	43,05
Gef.		43,02

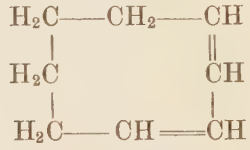
Die direkte Reduktion des Dimethylgranatanins (oder Dimethylaminocycloocten) zum Dimethylaminocyclooctan mittels Natrium und Alkohol ist mir nicht gelungen, wie schon die Beständigkeit des analogen Δ^4-Methyltropans gegen diese Reagentien[2]) vermuten liefs. Um für diese Versuche ganz reine Base als Ausgangsmaterial anzuwenden, ging ich von dem des-Dimethylgranatanin-Jodmethylat aus, welches durch Auflösen in Chloroform von beigemengtem Jodmethylat des Methylgranatanins leicht zu befreien ist. Durch Behandeln mit AgCl wurde das gereinigte Jodmethylat in das hygroskopische Chlormethylat übergeführt, das bei der Destillation gröfstenteils in die Base und Chlormethyl zerfällt.

1) Ähnliche Verbindungen wurden von R. Willstätter in seinen Untersuchungen über Dimethylpiperidin (Ber. 33 S. 371 und 373) bemerkt.

2) R. Willstätter A. 317 S. 303.

Die so erhaltene Base wurde nach den Angaben für die Reduktion von α-Methyltropidin[1]) einer zweimaligen, energischen Reduktion mit einem grofsen Überschufs von Natrium und Alkohol unterworfen; das Reaktionsprodukt erwies sich jedoch in seinem Verhalten gegen Permangat wie zuvor als stark ungesättigt.

Cyclooctadiën



60 g des-Dimethylgranataninjodmethylat wurden mit Silberoxyd entjodet und die konzentrierte Lauge der Ammoniumbase der Destillation unterworfen. Bei dieser Operation ist es ratsam, den nicht zu kleinen Destillierkolben (300—500 ccm) mit Tropftrichter zu versehen und ihn höchstens bis zu einem Drittel seines Inhaltes zu füllen, da die siedende Lösung unvermutet und heftig aufzuschäumen pflegt. Vorteilhaft ist ein Glashahn in dem mit gutgekühlter Vorlage verbundenen Vorstofs. Das aus der Vorlage führende, enge Ableitungsrohr wird am besten ebenfalls mit einer Kältemischung gekühlt und in konzentrierte Schwefelsäure geleitet, da der entstehende Kohlenwasserstoff in grofser Verdünnung äufserst unangenehm und intensiv riecht. Die sichtbare Zersetzung der Ammoniumbase tritt erst bei höchster Konzentration ein.

Zur Reinigung des Kohlenwasserstoffes von zurückgebildetem des-Dimethylgranatanin mufs das Destillat mit verdünnter Schwefelsäure bis zur deutlich sauren Reaktion unter vorsichtiger Kühlung gewaschen werden. Hierauf läfst sich das gelbstichige Öl in einem möglichst knappen Tropftrichterchen fast quantitativ ansammeln und ist nach 2—3stündigem Trocknen über geschmolzenem Calciumchlorid für die weitere Bearbeitung genügend trocken.

Die Rohausbeute an Cyclooctadiën schwankte bei je einmaliger Verarbeitung von 60 g Jodmethylat zwischen 8,1 und 13,1 g. Aus 454,5 g Jodmethylat wurden bei einmaliger Destillation des Oxydhydrates 66 g C_8H_{12} erhalten. Ungefähr die Hälfte des quaternären Hydroxydes war dabei unter Rückbildung von des-Dimethylgranatanin

1) R. Willstätter, A. 317 S. 286.

zerfallen, dessen erneute erschöpfende Methylierung noch 31 g Kohlenwasserstoff, also noch 47 % der bei der ersten Destillation gewonnenen Menge ergab. Die Gesamtausbeute an Kohlenwasserstoff betrug 97,0 g aus 454,5 g Jodmethylat, entsprechend 58,3 % der theoretischen Ausbeute. Dabei blieben 47 g Jodmethylat unverwertet.

Den Kohlenwasserstoff länger als 4—6 Stunden stehen zu lassen, ist wegen seiner grofsen Neigung zur Polymerisation und Sauerstoffaufnahme nicht ratsam.

Aus demselben Grunde ist eine Destillation unter gewöhnlichem Druck zu vermeiden. Bei der Destillation einer kleinen Portion (1 g) über einem Stückchen Natrium konnten zwar trotz der heftigen Polymerisation 0,1 g reiner C_8H_{12} bei der unscharfen Siedetemperatur 135 bis 150° überdestilliert werden. Eine zweite, gröfsere Portion (4 g) erlitt schon beim Anwärmen auf etwa 30° explosionsartige Polymerisation und erstarrte zu einer gallertartigen Masse. Bei 16 mm Druck liefs sich der Kohlenwasserstoff öfters über Natrium mit etwas Verlust destillieren, zum kleinen Teil bleibt er jedoch auch unter diesen Bedingungen als polymerer Kolbenrückstand zurück.

Das reine Cyclooctadiën C_8H_{12} ist ein wasserklares, ziemlich leichtflüssiges Öl von unangenehmem, kakodylartigem und äufserst durchdringendem Geruch. Die physiologische Wirkung seiner Dämpfe ist eine individuelle, sie können Kopfschmerzen und Übelkeit hervorrufen. Siedepunkt 39,5° (corr.) unter 16,5 mm Druck (Badt. 55°), zwischen 135 und 150° bei gewöhnlichem Druck.

$D\frac{0^0}{4^0} = 0{,}8889.$

Analyse:

0,0941 g Subst. gaben 0,3069 g CO_2 und 0,0980 g H_2O
0,3125 g „ „ 1,0192 g CO_2 „ 0,3131 g H_2O

Ber. für C_8H_{12}			
Prozente:	C = 88,89	H = 11,11	
Gef.	88,95	11,57	
	89,16[1])	11,13	

In alkoholischer Verdünnung gibt der Kohlenwasserstoff C_8H_{12} mit konzentrierter Schwefelsäure orangegelbe Färbung. Er reduziert

1) Da der Kohlenwasserstoff sehr leicht flüchtig ist und bei der Verbrennung in der Kugel gewöhnlich etwas Kohle zurückläfst, wurde, wie auch bei den späteren Kohlenwasserstoffanalysen, zuerst nur mit abgebrochener Kapillare verbrannt, hierauf die Kugel zertrümmert, mit CuO gemischt und für sich verbrannt. Diese Kontrollverbrennung ergab bei obiger Analyse 0,0024 g (= 0,21 % der gefundenen CO_2).

Silberoxyd weder in der Kälte noch in der Wärme. Natürlich ist er Permaganat stark unbeständig.

Polymerisationsprodukte.

Das interessanteste Verhalten des Octadiëns ist sein aufserordentliches Polymerisationsbestreben. Es ist eine stark exothermische Reaktion.

Der Kohlenwasserstoff polymerisiert sich:

Beim Erwärmen für sich allein und über Natrium bei gewöhnlichem Druck, zum geringen Teil bei der Destillation im Vakuum. Langsamer bei gewöhnlicher Temperatur, nämlich in gut verschlossenen Gefässen und in zugeschmolzenen Glaskugeln, deren Inhalt allmählich kristallinisch erstart; in 2—3 Tagen ist die Polymerisation weit fortgeschritten.

In Glaskugeln aufbewahrte, noch flüssige Präparate erstarrten beim Abkühlen plötzlich. Wahrscheinlich handelt es sich hier um ein Auskristallisieren des Polymeren aus der Lösung in einfachem Kohlenwasserstoff. Beim Anwärmen tritt klare Lösung ein. Unter sämtlichen Bedingungen entstehen nebeneinander mehrere Polymere.

Dicyclooctadiën $(C_8H_{12})_2$.

Das gallertartige Polymerisationsgemisch wird so lange mit viel alkoholfreiem Äther je 1—2 Stunden siedend ausgezogen, bis eine Probe des Ätherrückstandes minimal und nicht mehr deutlich kristallinisch ist.

Beim Abdunsten des Äthers hinterbleibt das Dicyclooctadiën, das Hauptprodukt der Polymerisation in der Kälte, in guter Ausbeute als weifse Kristallmasse, die in sämtlichen Lösungsmitteln schon kalt sehr leicht löslich ist. Aus Gasolin (Sdp. 35—50°) — besser aus Äther — läfst es sich umkristallisieren, wenn man die höchst konzentrierte Lösung einige Zeit in eine Kältemischung stellt und die Kristalle hierauf schnell absaugt. Diese setzen sich in Rosetten, an deren Oberfläche eine Menge dünner, schief zugespitzter Blättchen hervorragen, an der Glaswand fest. Einzelne Kristalle zu züchten, gelang wegen der grofsen Löslichkeit nicht. Smp. 114° (bei 106° erweichend).

Molekulargewicht nach der kryoskopischen Methode:

0,1980 g Subst. in 13,273 g Benzol. Depression des Gefrierpunktes = 0,322° C.

Ber. für $(C_8H_{12})_2$	M =	216
Gef.		231,7

Beim Liegen an der Luft verschmiert das Dicyclooctadiën rasch, vielleicht unter Aufnahme von Sauerstoff.[1]) Darauf deuten wiederholte Analysen hin, die einen kleinen Sauerstoffgehalt anzeigen.

Analysen:

0,1155 g Subst. gaben 0,3728 g CO_2 und 0,1147 g H_2O
0,1041 g „ „ 0,3353 g „ „ 0,1046 g „

Ber. für $(C_8H_{12})_2$

	Prozente:	C = 88,89	H = 11,11
Gef.		88,01	11,03
		87,85	11,16

Das Nitrosochlorid war nach der für Dicyclopentadiën angegebenen Vorschrift nicht erhaltbar.

Höhere Polymere.

Als einziges Lösungs- und Trennungsmittel des in Äther unlöslichen, gewöhnlich geringeren Teiles wurde Xylol gefunden.

1,8 g aus 4 g Kohlenwasserstoff erhaltenes, in Äther nicht lösliches Polymeres wurden mit 400 g Xylol einige Stunden siedend ausgezogen. Beim Abkühlen des heifsfiltrierten Lösungsmittels fielen 0,3 g eines flockigen Niederschlages aus. Durch Äther läfst sich die Ausscheidung stark vermehren. Es hinterblieb ein rein weifser, amorpher Rückstand (0,13 g). Das in Xylol lösliche Polymere ist in 200facher Vergröfserung deutlich kristallinisch, scheinbar in Würfelform.

Analyse:

0,1985 g Subst. gaben 0,6364 g CO_2 und 0,1953 g H_2O.

Ber. für $(C_8H_{12})_x$

	Prozente:	C = 88,89	H = 11,11
Gef.		87,44	10,93

Die Analyse deutet also auch bei diesem Polymeren auf einen Sauerstoffgehalt.

Der Rückstand $(C_8H_{12})_y$ scheint noch mehr Sauerstoff aufgenommen zu haben.

Analyse:

0,1309 g Subst. gaben 0,4126 g CO_2 und 0,1273 g H_2O.

Ber. für $(C_8H_{12})_y$

	Prozente:	C = 88,89	H = 11,11
Gef.		85,96	10,81

---

1) Vgl. „Autoxydation ungesättigter Kohlenwasserstoffe“. Engler, B. 34 S. 2933.

Bromide des Cyclooctadiëns.

Um zum Kohlenwasserstoff C_8H_{10} zu gelangen, ging mein Bemühen zuerst dahin, das Octadiëndibromid $C_8H_{12}Br_2$ in möglichst hoher Ausbeute zu erhalten. Trotz sorgfältigster Arbeit fand jedoch stets unter Entwicklung von Bromwasserstoff teilweise Bildung von Monobromcyclooctadiën $C_8H_{11}Br$ statt. 8 g C_8H_{12} werden in 10facher Chloroformverdünnung — das Chloroform ist alkoholfrei und trocken — bei ca. —10° durch einen Frankenstein'schen Rührer mit 11,8 g trockenem Br in 48 g $CHCl_3$ tropfenweise versetzt, wobei auf möglichsten Ausschluſs von Feuchtigkeit zu achten ist. Dauer der Operation: eine Viertelstunde. Eine — meist beträchtliche — HBr-Entwicklung fand regelmäſsig statt. Aus der fast farblosen, leicht getrübten Lösung wird das Chloroform sofort bei möglichst geringem Druck abdestilliert. Der Kolbeninhalt verfärbt sich hierbei bald dunkelgrün.

Bei einer ersten Fraktionierung geht innerhalb 90—100° (unter 15,5 mm Druck) das Monobromid, zwischen 134° und 143° das Dibromid über. Im Kolben hinterbleibt ein beträchtlicher, teeriger Rückstand, und zwar desto mehr, je länger die Isolierung gedauert hat. Bei raschem Arbeiten betrug die Summe der Fraktionen (10,3 g Dibromid und 2,1 g Monobromid) 70 % der Theorie.

Monobromcyclooctadiën $C_8H_{11}Br$.

Das fraktionierte Monobromid vom Sdp. 93,5—94,5° (corr.) unter 14 mm Druck stellt vermutlich ein Gemisch von Isomeren dar.

Es ist ein wasserklares oder schwach blaugefärbtes, stark ungesättigtes, ziemlich leichtflüssiges Öl, das sich beim Aufbewahren im zugeschmolzenen Gefäſs schon nach einer Woche stark zersetzt. Mit Alkohol, Äther, Chloroform und Aceton mischbar.

Auf der Haut ruft es, wie auch das Dibromid, Reizempfindung hervor.

Analyse:

0,1152 g Subst. gaben 0,1153 g AgBr (nach Carius).

Ber. für $C_8H_{11}Br$		
	Prozente: Br =	42,78
Gef.		42,58

Ein zweifellos einheitlicheres, jedoch durch Kohlenwasserstoff verunreinigtes Monobromid blieb nach der auf Seite 77 besprochenen Einwirkung von Dimethylamin in der neutralen benzolischen Lauge zurück (ca. 9 g).

Bei 10 mm Druck (Therm. im Dampf bis 0°, Badt. 40°) siedet das farblose Öl bei 78°, bei gewöhnlichem Druck unter teilweiser Zersetzung bei 198°. Seiner Beständigkeit gegen Dimethylamin entsprechend, wird es auch durch Permangant nur langsam oxydiert und spaltet beim Erwärmen mit Chinolin erst nach mehr als einstündiger Einwirkung HBr vollständig ab. Eine geringe, durch den Geruch deutlich wahrnehmbare Beimengung von Kohlenwasserstoff (C_8H_{12} und C_8H_{10}) war auch nach halbstündigem Oxydieren mit überschüssigem Permanganat in der Kälte nicht völlig verschwunden.

Analyse:

I. Br-Gehalt vor der Einwirkung von Permanganat:
0,2072 g Subst. gaben 0,1889 g AgBr (nach Carius).

II. Br-Gehalt nach der Einwirkung von Permanganat:
0,2664 g Subst. gaben 0,2597 g AgBr.

Ber. für $C_8H_{11}Br$
Prozente: Br = 42,78

Gef.	I.	38,80
	II.	41,48

Cyclooctadiëndibromid $C_8H_{12}Br_2$.

Das reine Dibromid — vielleicht ebenfalls ein Gemisch von Isomeren — wurde als ein blaustichiges, opalisierendes Öl von mittlerer Konstistenz und von süfslich aromatischem Geruch erhalten. Sdp. 141—142° (corr.) unter 14 mm Druck (Badt. bis 200°). Es ist mit Äther, Benzol, Chloroform mischbar, in Alkohol ziemlich schwer löslich. Im zugeschmolzenen Gefäfs zersetzt es sich nach wenigen Tagen ebenfalls stark.

Analyse:
0,1786 g Subst. gaben 0,2501 g AgBr (nach Carius).

Ber. für $C_8H_{12}Br_2$
Prozente: Br = 59,70

Gef.		59,59

Versuche, Monobromid aus Dibromid darzustellen.

Die Bromwasserstoffabspaltung des Dibromids, welche schon während der Bromaddition beginnt, verläuft nicht quantitativ. Nach 4stündigem Stehen verhielt sich die Ausbeute an Monobromid zu der an Dibromid gleich 1:3, nach 14tägigem Aufbewahren in einem mit Korkstopfen verschlossenen Gefäfs dagegen wie 1:4.

Es scheint also, dafs der entwickelte Bromwasserstoff sich wieder anlagert und zwar offenbar in anderer Stellung. Nach 3tägigem Stehen in der Kälte von 2,8 g Dibromid mit 4 Molekülen Chinolin wurden 1,6 g unverändertes Dibromid neben 0,3 g sauerstoffhaltigen und etwas Zersetzungsprodukten erhalten. Einstündiges Erwärmen mit 1 Molekül Chinolin während 1^h auf 80—100° führte zu einem Gemisch von Kohlenwasserstoff und Dibromid.

5,5 g Dibromid und 5,7 g gepulvertes Ätzkali (5faches der Theorie) wurden $1^1/_2{}^h$ am Rückflufskühler auf 115—120° erhitzt.

Ausbeute an unreinem Monobromid:

25 % der Theorie (0,95 g), neben 1,2 g sauerstoffhaltigen Produkten und 0,6 g Dibromid.

Nach $3^1/_2$tägigem Schütteln einer Emulsion von 3 g Dibromid in der gleichen Menge Alkohol mit 1 Molekül (0,6 g) Ätzkali in 30 proz. wässeriger Lösung wurden 0,4 g einer sauerstoffhaltigen Monobromidfraktion (= 19 % der Theorie) und 1 g Dibromid erhalten

II. Darstellung von Cyclooctatriën.

I. Überführung der Bromide in Triën.

Die Einwirkung von Chinolin auf die Bromide, welche bei der Darstellung von Cycloheptatriën [1]) in glatter Reaktion den erwarteten Kohlenwasserstoff entstehen läfst, hat — wie ich schon im ersten Teil meiner Arbeit erwähnte — bei den Cyclooctanverbindungen in einer Reihe von Versuchen zu einem Kohlenwasserstoff geführt, dessen konstante prozentische Zusammensetzung auf ein unveränderliches Gemisch von Diën und Triën deutet.

Es wurden Versuche angestellt über die Einwirkung von Chinolin auf:

I. Ein Gemisch von reinem Mono- und reinem Dibromid.
II. Dibromid vom Sdp. 140—144° (p = 24 mm).
III. Monobromid vom Sdp. 91—93° (p = 16—17 mm).
IV. Monobromid vom Sdp. 78° (p = 10 mm).
V. Tetrabromid (durch Addition von 4 Atomen Brom als Rohprodukt erhalten).

Die Bromide wurden mit der 4—5fachen der theoretisch nötigen Menge frisch destillierten, trockenen Chinolins nach den Angaben für

1) R. Willstätter, Ann. 317 S. 259.

die synthetische Bildung des Tropilidens[1]) $^3/_4$ bis 1 Stunde am Rückflufskühler auf 120—130° erhitzt. Der nach kurzem Erwärmen entstehende, leichtflüchtige Kohlenwasserstoff destilliert hierauf zwischen 125—230° — zuletzt mit Chinolin zusammen — in die verdünnte Schwefelsäure enthaltende Vorlage.

Das mit Säure gewaschene und abgehobene Produkt war nach 3—4stündigem Trocknen meist klar und liefs sich über Natrium sowohl bei gewöhnlichem wie bei vermindertem Druck unverändert destillieren.

Das vollkommen farblose, leichtflüssige, nach Tropiliden riechende Kohlenwasserstoffgemisch ist gegen Permanganat bei Gegenwart eines Tropfens Alkohol stark ungesättigt. Bei Vermeidung von Luftzutritt hält es sich ohne die geringste Veränderung beliebig lange und bleibt auch nach längerem Stehen beim Abkühlen auf —18° vollkommen flüssig. Im Gegensatz zum Cyclooctadiën fehlt ihm also jegliche Neigung zur Polymerisation. Auch bildet es keine Metallsalze und ist nicht kuppelungsfähig.

An der Luft verharzt es langsam, wahrscheinlich unter Aufnahme von Sauerstoff.

Die konstanten Eigenschaften des entstehenden Gemisches lassen sich in der Tabelle (S. 76) am besten überblicken:

Analysen:

I.	0,2337 g	Subst.	gaben	0,7693 g	CO_2*[2])	und	0,2158 g	H_2O
	0,1453 g	„	„	0,4791 g	„ *	„	0,1347 g	„
II.	0,1885 g	„	„	0,6187 g	„	„	0,1684 g	„
	0,1431 g	„	„	0,4691 g	„	„	0,1267 g	„
III.	0,2378 g	„	„	0,7815 g	„ *	„	0,2240 g	„
IV.	0,2019 g	„	„	0,6596 g	„	„	0,1880 g	„
V.	0,2496 g	„	„	0,8258 g	„ *	„	0,2284 g	„

Ber. für C_8H_{12}	Prozente	C = 88,89	H = 11,11
für C_8H_{10}		90,56	9,44
Gef. I.		89,78*	10,26
		89,91*	10,30
II.		89,52	9,93
		89,40	9,84
III.		89,63*	10,47
IV.		89,10	10,35
V.		90,23	10,17

1) Ann. 317 S. 259.

2) Bei den mit * versehenen Resultaten wurde eine Kontrollverbrennung der Glaskugel ausgeführt.

Diese Dehydrogenisationsversuche mit Brom sind nach der Tabelle ohne weiteres verständlich. Nur der letzte von ihnen erfordert noch genaueres Eingehen.

5 g C_8H_{12} wurden in der üblichen Chloroformverdünnung mit der für 4 Atome berechneten Menge Brom (15 g) in 60 g Chloroform bei ca. —10° innerhalb 15 Minuten versetzt. Nachdem etwa die Hälfte

Ausgangsmaterial	Ausbeute in % der Theorie	Siedepunkt	Spec. Gew.	Farbenreaktion mit Äthylschwefelsäure	Farbenreaktion mit + konz. H_2SO_4	Zusammensetzung	
Mono- und Dibromid	64 %	57—57,5° (p. 49—50 mm Th. i. D. b. 0°, Badt. 70°)	0,9123	vorübergehend himbeerrot	orange	C = 89,78 H = 10,23	89,91 10,30
Dibromid.	ca. 30 % (erst nach d. Fraktionirg. gewogen)	59—64° (p. 50 mm, Th. i. D. b. 0°, Badt. 110°)	—	—	orange	C = 89,52 H = 9,93	89,40 9,84
Monobromid. (Sdp. 91 bis 93°)	82 %	59—63° (p. 49—52 mm, Th. i. D. b. 0°, Badt. 70°) 35—36° (p. 15,5 mm, Th. i. D. b. 0°, Badt. 50°)	—	farblos	orange	C = 89,63 H = 10,47	
Monobromid. (Sdp. 78°)	43 % (neben Bromid)	132—134° (p. 720 mm, Th. i. D. b. 70°)	—	schwach gelbstichig	orange	C = 89,10 H = 10,35	
Tetrabromid.	37 % (unter Verkohlung)	55—63° (p. 49—51 mm, Th. i. D. b. 20°, Badt. 70—95°) 132—134° (p. 717 mm). Th. i. D. b. 40°)	—	farblos	orange	C = 90,23 H = 10,17	

des Broms zugegeben war, begann eine starke HBr-Entwicklung und die Bromaddition wurde bedeutend träger. Es waren sogar nach vierstündigem Stehen des Additionsproduktes in der Chloroformlösung neben dem sich entwickelnden Bromwasserstoff auch Bromdämpfe bemerkbar. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels hinterblieben

14 g dunkelbraunes, dickflüssiges, klares Öl, das einige Stunden ohne merkliche Zersetzung haltbar war.

Nach dreiviertelstündigem Erwärmen mit Chinolin (60 g) auf 120—130° wurde bei absteigendem Kühler höher erhitzt. Bei etwa 205° trat eine starke Verkohlung des Kolbeninhaltes ein, ohne dafs ein Destillat überging. Erst von 220° an destillierte Kohlenwasserstoff (2 g) zugleich mit Chinolin aus dem verkohlten Rückstand. Der Kohlenwasserstoff war — besonders gegen das Ende der Destillation zu — etwas bromhaltig, liefs sich aber durch einmalige Destillation über Natrium von Halogen befreien. Wie aus der Tabelle ersichtlich, war das erhaltene Produkt ein Gemisch von Cyclooctadiën und -triën.

Einwirkung von Dimethylamin auf die Bromide des Octadiëns.

Aus 44,8 g Cyclooctadiën erhielt ich durch möglichst vollkommenes Abdestillieren der Chloroformlauge unter vermindertem Druck 111,5 g Bromidgemisch als dunkelbraunes, nur schwach zersetztes, dickflüssiges Öl. Je 8—10 g davon wurden sogleich mit 5 Molekülen (auf 1 Molekül Dibromid berechnet) Dimethylamin in 25—30 proz. Benzollösung in Einschmelzröhren 5^h lang auf 130—140° erhitzt.

Die in geringer Menge vor dem Erwärmen ausfallende Kristallisation nimmt hierbei stark zu und verdichtet sich krustenförmig. Die Mutterlauge enthält schwarze Zersetzungsprodukte. Die gesammelten Röhreninhalte wurden vorsichtig mit verdünnter Salzsäure neutralisiert [1]).

Die Besprechung der stark nach Kohlenwasserstoff riechenden benzolischen Mutterlauge folgt später.

Die basischen Anteile wurden aus dem wässerigen, mit Äther gewaschenen Auszug durch Sättigen mit Alkali unter sorgfältigster Kühlung in Freiheit gesetzt und der ätherische Extrakt über Stangenkali getrocknet. Bei einer ersten Destillation unter 11 mm Druck wurden folgende Fraktionen aufgefangen:

1,5 g	— 70°	Badt.	—
8,4 g	70— 90°	„	120°
3,8 g	90—110°	„	150°
1,5 g	110—120°	„	165°
7 g	120—127°	„	187°

1) Es schieden sich dabei beträchtliche dunkelbraune Schmieren ab, die in H_2O und verdünnten Säuren langsam in Lösung gingen.

Die farblos destillierenden Fraktionen zeigten infolge von Sauerstoffaufnahme grofse Unbeständigkeit beim Aufbewahren, in besonders intensivem Mafse die zwischen 110—127° aufgefangenen, welche schon im Ablaufrohr gelbstichig wurden und nach 12stündigem Stehen in gut verschlossenen Gefäfsen von der Oberfläche her dunkelbraun verfärbt waren.

Das zwischen 70 und 90° unter 11 mm Druck siedende Destillat enthält mindestens zwei Isomere. Dem Zwecke des Versuches entsprechend, das Octatriën aus der Base in genügender Menge zu erhalten, mufste ich auf eine mit Verlusten verbundene Reindarstellung derselben (10,8 g) und ihrer Salze verzichten[1]). Bei einer zweiten Fraktionierung dieses Destillates wurden 4,8 g bei 64—67° (Druck 11 mm, Therm. i. D. b. 18°, Badt. 100°), 2,5 g bei 71—73° (Badt. bis 103°) und 2,3 g bei 78—79° (Badt. bis 110°) aufgefangen.

Auch hier nahm — wahrscheinlich durch Verunreinigung mit der höchst siedenden Base — die Zersetzbarkeit mit steigendem Siedepunkt zu.

Eine zwischen 71 und 73° (Druck 11 mm) destillierende Fraktion ergab folgende Analyse:

0,1862 g Subst. gaben 0,5397 g CO_2 und 0,1883 g H_2O.

Ber. für $C_{10}H_{17}N$			
	Prozente:	C = 79,47	H = 11,26
Gef.		79,05	11,24

Die Base ist stark ungesättigt. In Wasser kalt sehr schwer löslich, beim Erwärmen milchige Trübung.

Mit Platinchlorid fällt aus den neutralen Lösungen der Fraktionen 64—67° und 71—73° beim Reiben in ca. 30 proz. Ausbeute in büschelförmig verwachsenen, derben, schief zugespitzten Prismen ein Chloroplatinat vom Smp. 182° aus.

Analyse:

0,1533 g Substanz gaben 0,0429 g Pt.

Ber. für $PtCl_4(C_{10}H_{17}N.HCl)_2$ (Monoamin)		
	Prozente:	Pt = 27,39
für $PtCl_4C_{12}H_{26}N_2Cl_2$ (Diamin)		
	Prozente:	Pt = 32,17
Gef.		27,98

1) Die Analysen der letzteren deuten auf einen kleinen Gehalt an Tetramethyldiaminocycloocten.

Durch Konzentration der wässerigen Mutterlaugen fiel ein in federförmig verwachsenen langen Nadeln kristallisierendes Chloroplatinat vom Smp. 200° aus.

Analyse des Rohproduktes:
0,0911 g Subst. gaben 0,0262 g Pt.
Gef. Pt 28,76

Jodmethylate.

In methylalkoholischer Lösung scheidet sich ein Jodmethylat kristallinisch ab. Aus absolutem Alkohol umkristallisiert wird es in Gestalt grofser, derber Prismen, zum Teil in Sargform erhalten. Aus 15,5 g Jodmethylatgemisch isolierte ich 7,1 g des kristallinischen Salzes.

Schmelzpunkt 296—297° unter Zersetzung.

In $CHCl_3$ ist es in der Kälte ziemlich leicht, in H_2O spielend leicht löslich.

Analyse:
0,1563 g Subst. gaben 0,1339 g AgJ
Ber. für $C_{11}H_{20}NJ$ (Monoamin)
Prozente: J = 43,29
für $C_{14}H_{28}N_2J_2$ (Diamin)
Prozente: J = 53,07
Gef. 46,29

Durch Äther I läfst sich aus der methylalkoholischen Mutterlauge ein zweites Jodmethylat (0,1 g) weifs fällen. Dasselbe verschmiert jedoch und zerfliefst an der Luft nach kurzer Zeit. Schmelzpunkt unscharf zwischen 135 und 140°. Es löst sich in Chloroform und H_2O in der Kälte spielend leicht.

Dieses in Alkohol leicht lösliche Jodmethylat — welches für die Darstellung des Cyclooctatriëns allein verwendbar ist — bildete sich zum gröfsten Teil aus dem höher siedenden Teil der genannten Basen.

In der bei 120—127° (Druck = 11 mm) destillierten Fraktion (7 g) war ein Gemisch cis-transisomerer Diamine — Tetramethyldiaminocyclooctene $C_{12}H_{24}N_2$ — zu erwarten, da bei der entsprechenden Darstellung von Dimethylaminocycloheptadiën[1]) das um 40—50° höher siedende 1—4-Tetramethyldiaminocyclohepten als Hauptprodukt

1) R. Willstätter, A. 317 S. 258.

erhalten worden ist. Die nämliche Siedepunktsdifferenz besteht zwischen den oben beschriebenen Basen und den bei einer zweiten Fraktionierung zwischen 126,5° und 128,5° sowie 130° bis 135° (12,5 mm Druck, Thermom. i. D. b. 80°, Badt. bis 180°) destillierenden Basen. Eigentümlicherweise scheinen dennoch Monoaminobasen vorzuliegen, deren hoher Siedepunkt jedoch unbedingt nur durch eine verschiedene Konstitution erklärlich erscheint.

Analyse:

0,2252 g Subst. (Sdp. 130—135°) gaben 20,2 ccm N; t = 20,2°; b = 727,5 mm.

Ber. für $C_{10}H_{17}N$
Prozente: N = 9,27
für $C_{12}H_{24}N_2$
Prozente: N = 16,28
Gef. 9,81

Dieses Basengemisch ist gegen Permanganat stark ungesättigt und reduziert ammoniakalische Silberlösung in der Hitze sofort, in der Kälte nach wenigen Stunden. In kaltem Wasser sehr schwer löslich, beim Erwärmen sich ausscheidend. Beim Ansäuern verschwindet der Basengeruch nicht vollständig.

Mit Platinchlorid fällt aus ziemlich verdünnter Lösung allmählich kristallinisch, aus konzentrierter schmierig ein Chloroplatinat von ganz unscharfem Zersetzungspunkt aus.

Das Jodmethylat fällt aus der methylalkoholischen Mutterlauge erst auf Zusatz von überschüssigem Äther aus als braune sirupöse Masse, die nach eintägigem Trocknen im evakuierten Exsikkator zu einer bisquittartigen Masse erstarrt. In Wasser löst es sich begierig zu einer braungefärbten Lösung.

Erschöpfende Methylierung.

Das kristallinische, bei 296° schmelzende Jodmethylat der zwischen 64 und 79° (11 mm Druck) siedenden Fraktion führt bei der erschöpfenden Methylierung nicht zum Cyclooctatriën. Bei der Destillation der Ammoniumbase findet zum grofsen Teil Rückbildung der Aminobase statt, daneben destilliert ein sauerstoffhaltig riechendes, braunes Öl über und gleichzeitig setzen sich im Kühler schmierige rotgelbe Zersetzungsprodukte ab. Geruch von Kohlenwasserstoff liefs sich nicht wahrnehmen. Das neutral reagierende Öl reduziert ammoniakalische Silberlösung zum Spiegel. Die zur Charakterisierung von eventuell entstandenem Granatal geeignete Darstellung von Granatal-

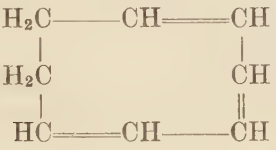
dibromid[1]) gelang mir nicht, es trat vielmehr beim Versetzen mit Brom heftige Bromwasserstoffentwicklung auf.

Aus dem sirupösen Jodmethylat der höchstsiedenden Base entstanden unter heftiger Zersetzung ebenfalls ähnliche, gegen Permanganat stark ungesättigte Produkte, die ich nicht weiter untersuchte.

Die Bildung des Kohlenwasserstoffs mit drei doppelten Bindungen findet allein bei der Verarbeitung des luftunbeständigen Jodmethylats vom Smp. 135—140° statt.

Neben einer geringen Menge gelber Zersetzungsprodukte und ca. 1,5 g zurückgebildeter Base erhielt ich aus 8,1 g Jodmethylat ein braungefärbtes, ölförmiges Destillat (etwas über 1 g), dessen Geruch von einem Gemisch von Kohlenwasserstoff und sauerstoffhaltigen Produkten zu stammen schien. Dasselbe wurde über Natrium destilliert. Unter 13 mm Druck wurden 0,2 g zwischen 36 und 40° als schwach gelb gefärbtes, klares Öl aufgefangen, daneben 0,2 g Vor- und Nachlauf, während im Kolben ein dickflüssiger, hochsiedender Rückstand zurückblieb.

Cyclooctatriën C_8H_{10}.



Das Cyclooctatriën ist ein leichtflüssiges Öl, welches auch bei starkem Abkühlen nicht fest wird und keine Neigung zur Polymerisation zeigt. Unter 13 mm Druck siedet es zwischen 36 und 40° (Badt. 50°, Therm. im Dampf b. 0°).

Der Geruch ist tropilidenartig, er erinnert durchaus an den aus den Bromiden mit Chinolin dargestellten Kohlenwasserstoff.

Analyse:

0,1822 g Subst. gaben 0,6010 g CO_2 und 0,1573 g H_2O.

---

1) G. Ciamician und P. Silber, B. 26 S. 2746.

Ber. für C_8H_{10}

Prozente: C = 90,56 H = 9,44

Gef. 89,96[1]) 9,59

Gegen Permanganat ist das Octatriën stark ungesättigt. Es reduziert ammoniakalische Silberlösung weder kalt noch warm. Mit Äthylschwefelsäure entsteht langsam eine tiefgelbe Färbung, die auf Zusatz von konz. Schwefelsäure intensiv weinrot wird. Beim Nachlauf des Kohlenwasserstoffs ging die weinrote Färbung innerhalb 5 Minuten in violett über, bei der reinsten Fraktion war sie dagegen mehrere Stunden beständig.

Mit 2 Atomen Brom entsteht unter starker Zersetzung ein sehr unbeständiges, leicht verkohlendes Additionsprodukt.

Die in der neutralen Benzollösung enthaltenen Produkte der Einwirkung von Dimethylamin (s. S. 77).

Die benzolische Mutterlauge besafs deutlichen Geruch nach beiden Cyclooctenen, besonders nach dem Octatriën.

Es gelingt jedoch nicht, aus dem umfangreichen, die Kohlenwasserstoffe und Benzol enthaltenden Vorlauf durch Fraktionierung eine annähernd quantitative Trennung durchzuführen, da der Siedepunkt bis 140° andauernd langsam steigt.

Das Hauptprodukt der Destillation unter 11 mm Druck bildete das schon auf S. 72 und 73 beschriebene Monobromid (9,7 g), welches zwischen 81 und 88° destillierte.

Von 88—100° gingen 2,6 g sauerstoffhaltiges, von 100—132° und von 132—140° je 3,1 g leicht zersetzliches, bromhaltiges Produkt über. Im Kolben fand zugleich starke Verkohlung und Schmierenbildung statt.

1) Der Wert für C war zu niedrig, da bei der Verbrennung im Glaskügelchen ein leichter Anflug von schwer verbrennlicher Kohle zurückblieb. Nach der Kontrollverbrennung der zertrümmerten Kugel war der Gesamtwert: 0,6085 g CO_2, entsprechend 91,08% C. C ist etwas zu hoch gefunden worden, da er mit 9,59% H eine Summe von 100,67 gibt.

Curriculum vitae.

Der Verfasser vorliegender Arbeit „Über Derivate des Cyclooctans“ wurde geboren am 20. August 1879 zu Parpan (Kanton Graubünden, Schweiz) als Sohn des Mediziners Dr. Conradin Veraguth und besuchte die humanistische Gymnasialabteilung der Kantonsschule zu Chur (Schweiz), welche er im Juli 1899 absolvierte. Nach dreisemestrigem Studium an der Ludwig-Maximilians-Universität zu München bezog er im Sommersemester 1901 die Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, wo er Ostern 1902 das Verbandsexamen bestand. Im Sommersemester 1902 nach München zurückgekehrt, begann er im chemischen Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München Ostern 1903 unter Leitung von Herrn Professor Dr. R. Willstätter eine wissenschaftliche Arbeit, deren Resultate in dieser Dissertation niedergelegt wurden.